Lezioni di

MECCANICA QUANTISTICA

K. Konishi

Ottobre 2002

Dipartimento di Fisica, Facoltà di Scienze M.F.N.

Università degli Studi di Pisa

Contents

Part I

Introduzione e concetti principali

1. Introduzione

Il comportamento delle particelle quantistiche è in molti aspetti straordinario, dal punto di vista delle nostre esperienze quotidiane, siano esse un elettrone, un protone, un atomo o una molecola. Discuteremo qui alcuni esempi.

1) **La stabilità e l'identità degli atomi.**

Consideriamo l'atomo di idrogeno, che è uno stato legato formato da un elettone e un protone. Il moto dell'elettrone intorno al nucleo è descritto, nella meccanica di Newton, dall'equazione,

$$m_e \, \ddot{r} = -\frac{e^2}{r^2} + m \, r \, \dot{\theta}^2. \tag{1.1}$$

Come è ben noto l'eq.(1.1) permette una soluzione stabile, $r =$ costante. Nel mondo attuale, tuttavia, esistono altri effetti dovuti alle interazioni elettromagnetiche (la forza statica Coulombiana tenuta in conto nella (1.1) ne è una delle manifestazioni fra tante). Infatti, secondo la teoria classica di Maxwell, una particella carica che si muove con accelerazione emette luce e perde l'energia. Per l'elettrone che si muove con accelerazione $\dot{\mathbf{v}}$ l'energia persa per un intervallo unitario di tempo è:

$$S = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}(\dot{\mathbf{v}})^2 \quad (\mathrm{erg/sec}) \tag{1.2}$$

(vedi Landau-Lifshitz Vol. 2). Supponiamo che la perdita di energia sia piccola di modo che l'orbita possa essere considerata approssimativamente circolare, e calcoliamo in quanto tempo un atomo di raggio $r \simeq 10^{-8}$cm collassa ad un punto.

Poniamo dunque

$$r(t=0) = 10^{-8} \quad \mathrm{cm}. \tag{1.3}$$

Da l'eq(1.1) si ha

$$\frac{e^2}{r^2} \simeq mr\dot{\theta}^2 = m|\dot{\mathbf{v}}|, \tag{1.4}$$

o

$$|\dot{\mathbf{v}}| = \frac{e^2}{mr^2}. \tag{1.5}$$

Sostituendo questo in (1.2), si trova

$$S = -\frac{dE}{dt} = \frac{2e^6}{3m^2c^3r^4}. \tag{1.6}$$

Ma per un moto circolare vale la relazione:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}, \tag{1.7}$$

perciò

$$r^2\dot{r} = -\frac{4e^4}{3m^2c^3}. \tag{1.8}$$

Integrando e ponendo $r(t) = 0$ si ha

$$r(0)^3 - \frac{4e^4}{m^2c^3}t = 0,$$

$$t = \frac{m^2 c^3}{4e^4}(10^{-8})^3 \simeq 10^{-10} \quad \text{sec.} \tag{1.9}$$

Secondo la fisica classica dunque un atomo di idrogeno collassa ad un punto in 10^{-10}sec! Questo non è certamente quello che accade in Natura.

Pur ammettendo che ci possa essere una ragione sconosciuta per cui la (1.2) non si applichi al mondo atomico - dopottutto la teoria di Maxwell è stata scoperta nel mondo macroscopico - e quindi trascurando le difficoltà che ne seguono, c'è un altro problema molto serio per un modello "planetario" degli atomi come descritto da (1.1). La difficoltà sta nel fatto che ogni atomo dovrebbe avere un raggio diverso, un raggio che dipende dalla condizione al contorno (condizione iniziale).

Come vedremo in seguito, in meccanica quantistica tutti i moti (classicamente) priodici sono "quantizzati": solo alcuni "stati" sono permessi. Di conseguenza due atomi dello stesso tipo (nel loro stato normale) hanno proprietà *rigorosamente identiche*. La "quantizzazione" del moto risolve anche il problema dell'instabilità dell'atomo accennato sopra in modo naturale.

È facile capire la ragione per la quale l'eq.(1.1) non può avere una soluzione con un raggio ben definito (che non dipenda da una accidentale condizione iniziale). Gli unici parametri che appaiono nell'equazione sono m e e con dimensioni (in unità cgs)

$$m = [\text{gr}]; \quad e = [\text{gr}^{1/2}\text{cm}^{3/2}\text{sec}^{-1}] :$$

è ovviamente impossibile formare, tramite una loro combinazione, alcuna costante con la dimensione di una lunghezza. In Meccanica Quantistica esiste una costante fondamentale della natura chiamata costante di Planck ($\hbar$) con dimensione

$$\hbar = [\text{gr} \cdot \text{cm}^2/\text{sec}];$$

questa costante caratterizzerà l'intera costruzione della Meccanica Quantistica.

L'assoluta identità delle proprietà intrinsiche di due atomi (o più in generale, di due particelle elementari - due protoni, due elettroni, ecc.) della stessa specie, è la base della regolarità e stabilità del mondo macroscopico (cristalli, sistemi biologici, ecc.) Senza tale esattezza il fenomeno biologico (riproduzione e metabolismo) sarebbe impossibile. Tale aspetto del mondo microscopico è in chiaro contrasto, ma in certo senso in armonia, con le infinite varietà dei fenomeni macroscopici.

2) **Diffrazione e Interferenza**

Come secondo aspetto curioso o "non classico" del comportamento dell'elettrone prendiamo in esame il fenomeno della diffrazione e dell'interferenza, ambedue tipici di un'onda.

Come è ben noto, la luce è un'onda, l'onda elettromagnetica, e come tale esibisce molti fenomeni tipici di un'onda. Un esempio è dato dalla famosa esperienza di Young (1801) in cui la luce di una lampada viene fatta attraversare una doppia fenditura, finendo poi su uno schermo fotografico. Le immagini di frange di intensità regolari e alternate osservate in tale esperimento possono essere interpretate come conseguenza dell'interferenza di due raggi, passati da due fenditure diverse. Infatti, se la distanza tra le fenditure, la distanza tra la fenditura e lo schermo, la posizione verticale del punto sullo schermo sono date rispettivamente da d, L, x (vedi Fig. 1), allora l'angolo della diffrazione è circa (assumendo $d \ll L; x \ll L$) $\theta \sim x/L$, perciò la differenza del percorso tra i due raggi è data da

$$\Delta d \simeq d \sin \theta \simeq d\theta \simeq dx/L.$$

Se la lunghezza d'onda della luce è λ, la condizione per l'interferenza positiva è

$$\Delta d/\lambda = n, \quad n = 0, 1, 2, \ldots,$$

mentre per x tale che

$$\Delta d/\lambda = n + 1/2, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

si avrà interferanza distruttiva. Nell'esperimento di Young, $L/d \sim 10^3$; $\lambda \sim 10^3$Å $=$ 10^{-5}cm, perciò tipicamente la spaziatura delle frange è dell'ordine di $0.1mm$.

Nel caso di fasci di elettroni, un'analoga esperienza è (per ragioni tecniche) divenuta possibile solo qualche anno fa (1989!). È da notare che tale esperienza è spesso qualificata nei libri di meccanica quantistica come "Gedanken experiment" cioè una esperienza "pensata"; "ipotetica". Non lo è più.

La figura presa da un articolo di Tonomura et.al. (Am. Journ. Phys. 57 (1989)117) dimostra una straordinaria somiglianza con la precedente Fig. 1 dell'esperienza à la Young. Ad un'analisi più attenta, però, si può cogliere qualche differenza.

La prima differenza riguarda la scala. Nel caso dell'esperienza con la luce visibile la spaziatura delle frange d'interferenza era dell'ordine del mm, mentre nel caso degli elettroni è dell'ordine di 10^{-3}mm. Questa differenza - quantitativa ma non qualitativa

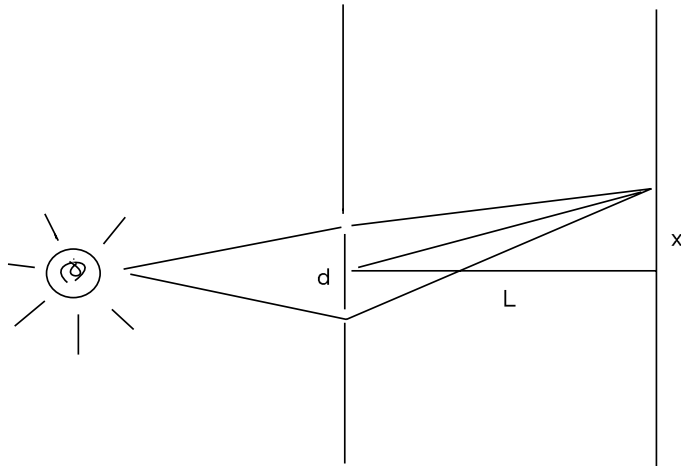



Figure 1: Esperienza di Young.

- non è concettualmente essenziale, ma comporta notevoli difficoltà tecniche che sono state le ragioni per cui questa esperienza è stata realizzata soltanto di recente.

La differenza più importante, apparentemente, è il fatto che gli elettroni sono particelle (mentre la luce è "ovviamente" un'onda – ritorneremo però dopo sull'aspetto corpuscolare della luce), con la massa e la carica elettrica ben definite, e non è difficile distinguere i punti lasciati da singoli elettroni sullo schermo nell'e sperienza di Tonomura et. al. Infatti, è stato usato un fascio di elettroni di intensità molto bassa $\sim 10^3$ sec. Tenendo conto della velocità media dell'elettrone, $\sim 0.4\,c$, la distanza media tra due elettroni è circa $\sim 150\,\mathrm{Km}$, mentre tutto l'apparecchio sperimentale ha una dimensione di circa 1.5m. È ragionevole, in tali condizioni, pensare che gli elettroni arrivino "uno ad uno", senza interagire tra di loro in maniera significativa.

Arriviamo quindi ad una conclusione apparentemente paradossale, che l'elettrone è una particella ma si comporta allo stesso tempo come un'onda ("dualità onda-corpuscolo"). È di fondamentale importanza il fatto che tale dualità sia proprietà di singoli elettroni, e non una proprietà collettiva dei fasci di elettroni.

Secondo la Meccanica Quantistica, *tutte* le particelle elementari posseggono tale proprietà duale. Vedremo in seguito che la Meccanica Quantistica descrive queste particelle con un linguaggio matematico coerente e molto

elegante.

3) **Effetto Tunnel**

Il terzo esempio è il fenomeno della conduzione elettrica. In un modello semplificato l'elettrone nel metallo è rappresentato da una particella che si muove in un potenziale periodico (Fig.2). Secondo la meccanica classica la particella si sposterà nel campo elettrostatico ma non riuscirà ad attraversare le barriere di potenziale (se il campo esterno, che provoca il suo movimento, non è sufficientemente forte). In meccanica quantistica, l'elettrone è capace di attraversare la barriera anche se ha energia insufficiente dal punto di vista classico ("effetto tunnel"), permettendo così la conduzione elettrica osservata quotidianamente. L'effetto tunnel è collegato strettamente con la dualità onda-corpuscolo delle particelle.

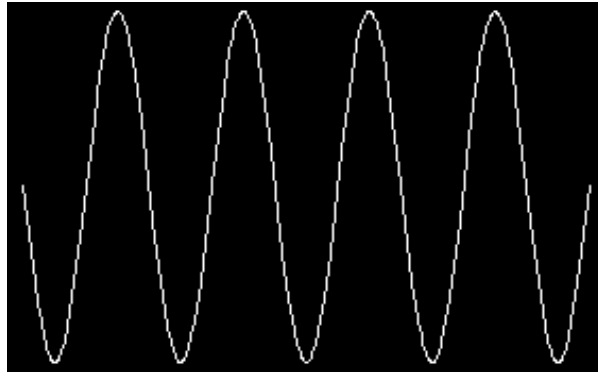



Figure 2: Potenziale periodico

Ricapitolando, la meccanica classica di Newton non può descrivere il mondo regolare in cui viviamo. Tale struttura richiede l'assoluta identità degli atomi dello stesso tipo, e questo è possibile soltanto in Meccanica Quantistica dove l'equazione contiene una nuova costante fondamentale dimensionale. Inoltre l'elettrone (e tutte le altre particelle elementari) esibiscono una doppia personalità "onda-corpuscolo": la quantizzazione dei moti periodici e il fenomeno del "tunnelling" sono strettamente legati a questa caratteristica. La Meccanica Quantistica descrive questi comportamenti (e molti altri!) in modo coerente e con un formalismo matematico molto elegante.

2. Complementi di Meccanica Analitica

2.1. Formalismo Lagrangiano

L'equazione di Newton per una particella è

$$d\mathbf{p}/dt = \mathbf{F} \tag{2.1}$$

dove $\mathbf{p}$ è l'impulso (la quantità di moto); $\mathbf{F}$ è la forza cui la particellla in questione è sottoposta. Nel caso in cui la forza è di tipo conservativo,

$$\mathbf{F} = -\nabla V \tag{2.2}$$

dove V è il potenziale. Dalle eqs. (2.1) e (2.2) segue la legge di conservazione dell'energia totale

$$E = T + V; \quad T = \mathbf{p}^2/2m = m\dot{\mathbf{r}}^2/2 \quad \text{(energia cinetica)}. \tag{2.3}$$

Inoltre, se il potenziale è a simmetria sferica,

$$V(\mathbf{r}) = V(r)$$

è conservato anche il momento angolare $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

Nel formalismo Lagrangiano della mecccanica di Newton, la quantità fondamentale è la Lagrangiana

$$L = L(q_i, \dot{q}_i; t) = T - V$$

considerata come una funzione delle coordinate generalizzate q_i, $i = 1, 2, \ldots, s$, delle loro derivate temporali $\dot{q}_i$, e del tempo t. Data la Lagrangiana, l'equazione del moto è:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots \tag{2.4}$$

(eq. di Eulero-Lagrange). L'equazione di Eulero-Lagrange segue (vedi Appendice) dal *principio di minima azione.* Ovvero imponendo che l'azione sia minima rispetto alla variazione arbitraria delle funzioni $q_i(t)$, con la condizione che i loro valori, ai tempi iniziali e finali $q_i(t_1)$, $q_i(t_2)$, siano tenute fissi. In formule:

$$\delta S|_{\delta q(t_1) = \delta q(t_2) = 0} = 0, \tag{2.5}$$

dove

$$S \equiv \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i; t). \tag{2.6}$$

Note: Il valore dell'azione dipende dalla traiettorie, o funzioni, $q_i(t)$. Si dice che S è una *funzionale* di $q_i(t)$, generalizzando il concetto di una funzione.

Osservazioni

- L'equazione di Eulero-Lagrange è invariante (in forma) per cambiamenti arbitrari delle coordinate generalizzate, $q_i(t) \to Q_i(t) = Q_i(\{q_i(t)\}; t)$. (Esercizio: verificatelo.) Queste trasformazioni sono chiamate *trasformazioni puntuali.*
- L'introduzione del concetto dei moti fittizi nel formalismo Lagrangiano e la formulazione del principio di minima azione, risultano molto proficui per i successivi sviluppi in fisica teorica. (Sistemi relativistici, teoria dei campi, il formalismo dell'integrale sui cammini di Feynman della Meccanica Quantistica, ecc.)
- La Lagrangiana per un dato sistema non è univocamente determinata, ma presenta un'arbitrarietà del tipo,

$$L(q, p; t) \to L(q, p; t)' = L(q, p; t) + \frac{dF(q, t)}{dt}. \tag{2.7}$$

  Infatti, per la trasformazione precedente, l'azione cambia secondo la relazione

$$S \to S' = S + F(q_2, t_2) - F(q_1, t_1), \tag{2.8}$$

  ma (ricordando che $\delta q_1 = \delta q_1 = 0$) segue

$$\delta S' = \delta S. \tag{2.9}$$

Esercizio

i) Scrivere la Lagrangiana per una particella carica che si muove in un campo elettromagnetico esterno descritto dal potenziale vettoriale $\mathbf{A}$ e dal potenziale scalare ϕ. Dimostrare che la nota espressione per la forza di Lorentz segue dall'equazione di Eulero-Lagrange.

2.2. Formalismo Hamiltoniano

Nel formalismo Lagrangiano le variabili indipendenti sono le coordinate $q_i(t)$, $i = 1, 2, \ldots, s$. Infatti si ottiene una descrizione completa di un sistema ad s gradi di libertà risolvendo s equazioni differenziali del secondo ordine. Nell'equazione di Eulero-Lagrange le derivate parzali sono prese come se q_i e $\dot{q}_i$ fossero indipendenti, ma questo è solo un aspetto formale. Infatti, nel derivare l'equazione di Eulero-Lagrange, le variazioni considerate indipendenti sono solo le δq_i, mentre $\delta \dot{q}_i(t) \equiv (d/dt)\delta q_i(t)$.

Nel formalismo Hamiltoniano (detto "canonico"), il numero delle variabili indipendenti è raddoppiato ($2s$). Le coordinate q_i e gli impulsi coniugati p_i sono ambedue variabili indipendenti, e in più appaiono in maniera (quasi) simmetrica nell'equazione del moto. L'Hamiltoniana è definita da: ((2.10) 'e un esempio di *trasformazione di Legendre.*)

$$H(q_i, p_i) \equiv \sum_i p_i \dot{q}_i - L(q_i, \dot{q}_i), \tag{2.10}$$

dove

$$p_i \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}. \tag{2.11}$$

È inteso che l'eq.(2.11) è risolta per $\dot{q}_i$:

$$\dot{q}_i = \dot{q}_i(p_j, q_j)$$

e che la dipendenza di H da q_i, p_i al primo membro di (2.10) è intesa in tal senso. Le equazioni del moto che seguono da (2.10) e dall'equazione di Eulero-Lagrange sono:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (i = 1, \ldots s), \tag{2.12}$$

(*equazioni di Hamilton o equazioni canoniche*).

Osservazioni

- Nell'esempio semplice $L = (1/2)\, m\, \dot{\mathbf{r}}^2 - V$, H è data da

  $$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V :$$

  l'Hamiltoniana rappresenta l'energia del sistema.

- Le equazioni canoniche sono invarianti per una classe molto grande delle trasformazioni delle variabili

  $$\{q_i, p_i\} \to \{Q_i(q, p), P_i(q, p)\},$$

dette *trasformazioni canoniche.*

- Sebbene il numero delle equazioni sia raddoppiato rispetto al formalismo Lagrangiano, esse sono ora equazioni differenziali (in t) del primo ordine: il numero delle condizioni al contorno ($2s$) è invariato rispetto al formalismo Lagrangiano (s equazioni del secondo ordine).

- Lo stato del sistema è specificato da un punto nell'iperspazio $2s-$ dimensionale $\{q, p\}$ (*spazio delle fase*); l'evoluzione del sistema è rappresentata dal movimento del punto in esso.

Esercizio

i) Scrivere l'Hamiltoniano per una particella carica che si muove in un campo elettromagnetico esterno $\phi(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})$.

2.3. Parentesi di Poisson

L'evoluzione temporale di una variabile generica nel formalismo Hamiltoniano viene elegantemente descritto in termini delle *parentesi di Poisson.* La parentesi di Poisson tra due variabili generiche $f = f(q_i, p_i; t), g = g(q_i, p_i; t)$ è definita come

$$\{f, g\} \equiv \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right). \tag{2.13}$$

L'evoluzione di una variabile f è

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \{f, H\}. \end{aligned} \tag{2.14}$$

L'equazione del moto di una quantità fisica qualsiasi è dunque data - a parte la dipendenza esplicita dovuta ad eventuali parametri esterni - dalla sua parentesi di Poisson con l'Hamiltoniana.

Dalle equazioni canoniche seguono le parentesi di Poisson fondamentali:

$$\begin{aligned} \{q_i, p_j\} &= \delta_{ij}; \\ \{q_i, q_j\} &= 0 \\ \{p_i, p_j\} &= 0. \end{aligned} \tag{2.15}$$

Alcune proprietà principali della parentesi di Poisson sono:

$$\begin{aligned} \{f, g\} &= -\{g, f\}; \\ \{q_i, f\} &= \partial f / \partial p_i; \\ \{p_i, f\} &= -\partial f / \partial q_i; \\ \{f, c\} &= 0 \quad (c = \text{cost.}); \\ \{f_1 + f_2, g\} &= \{f_1, g\} + \{f_2, g\}; \\ \{f_1 f_2, g\} &= f_1\{f_2, g\} + f_2\{f_1, g\} \qquad (2.16) \\ \{\{f, g\}, h\} + \{\{g, h\}, f\} + \{\{h, f\}, g\} &= 0 \quad (\text{Identità di Jacobi}). \qquad (2.17) \end{aligned}$$

Esercizio

i) Dimostrare che se f e g sono costanti del moto, lo è anche $\{f, g\}$. (Teorema di Poisson).

ii) Dimostrare che il volume nello spazio di fase occupato da stati tra (q_i, p_i) e $(q_i + \delta q_i, p_i + \delta p_i)$ rimane invariante durante l'evoluzione temporale dei sistemi. (Teorema di Liouville).

2.4. Trasformazioni canoniche

Il formalismo canonico ammette un'ampia classe di variabili. I cambiamenti di variabile del tipo,

$$\{q_i, p_i\} \to \{Q_i(q, p; t), P_i(q, p; t)\} \tag{2.18}$$

che lasciano invariata la forma delle equazioni canoniche, i.e., tale che

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial \tilde{H}}{\partial P_i}; \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial \tilde{H}}{\partial Q_i}, \quad (i = 1, \ldots s), \tag{2.19}$$

seguono dalle equazioni (2.12), sono chiamate *trasformazioni canoniche*.

Per studiare quali trasformazioni hanno questa proprietà, e qual'è la relazione tra l'Hamiltoniana originale e quella nuova, possiamo ripartire dal metodo variazionale. L'azione può essere riscritta come

$$S = \int L dt = \int (\sum p_i \dot{q}_i - H) dt, \tag{2.20}$$

e l'equazione del moto segue dal principio di minima azione

$$\begin{aligned} 0 = \delta S &= \int [\sum_i (\delta p_i \dot{q}_i + p_i \frac{d}{dt} \delta q_i) - \sum_i (\frac{\partial H}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \delta p_i)] dt \\ &= \int [\sum (\dot{q}_i - \frac{\partial H}{\partial p_i}) \delta p_i + \sum (-\dot{p}_i - \frac{\partial H}{\partial q_i}) \delta q_i] dt. \end{aligned} \tag{2.21}$$

Ricordando che, nel formalismo canonico, δq_i e δp_i sono indipendenti le equazioni canoniche seguono da quest'ultimo.

Una trasformazione *canonica* deve essere allora tale che

$$\begin{aligned} S &= \int dt (\sum p_i \dot{q}_i - H) \\ &= \int dt (\sum P_i \dot{Q}_i - \tilde{H} + \frac{dF}{dt}) \end{aligned} \tag{2.22}$$

dove F è una funzione delle coordinate, degli impulsi e di t. Supponiamo che F sia del tipo,

$$F = F_1(q, Q; t). \tag{2.23}$$

Poiché

$$\frac{dF_1}{dt} = \sum_i (\frac{\partial F_1}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F_1}{\partial Q_i} \dot{Q}_i) + \frac{\partial F_1}{\partial t}, \tag{2.24}$$

le relazioni tra le variabili nuove e quelle vecchie si trovano uguagliando i due membri di (2.22):

$$p_i = \frac{\partial F_1(q, Q, t)}{\partial q_i}; \tag{2.25}$$

$$P_i = -\frac{\partial F_1(q, Q, t)}{\partial Q_i}; \tag{2.26}$$

$$\tilde{H}(Q, P) = H(q, p) + \frac{\partial F_1(q, Q, t)}{\partial t}. \tag{2.27}$$

L'equazione (2.25) va risolta per p_i, dando $p_i = p_i(q, Q; t)$, mentre la (2.26) dà $q_i = q_i(Q, P; t)$ che, sostituito nella prima relazione dà $p_i = p_i(q, Q; t) = \tilde{p}(Q, P; t)$. La (2.27) infine dà la nuova Hamiltoniana.

In breve, data una arbitraria funzione $F_1(q, Q; t)$, il cambiamento delle variabili e dell'Hamiltoniana definito da (2.25), (2.26) e (2.27), è tale che le equazioni in termini di nuove variabili sono le (2.19). La funzione $F_1(q, Q)$ è detta *funzione generatrice* della trasformazione.

Esempio: $F_1 = \sum_i q_i Q_i$.

In questo caso si ottengono $p_i = Q_i;$, $P_i = -q_i;$, $\frac{\partial F_1}{\partial t} = 0$ e quindi $\tilde{H}(Q_i, P_i) = H(q_i, p_i) = H(-P_i, Q_i)$. È da notare che in questa trasformazione, il ruolo delle coordinate e gli impulsi è stato scambiato!

Co sono altre specie di trasformazioni canoniche, classificate secondo il tipo della funzione generatrice usata,

$$F_2(q, P; t); \quad F_3(p, Q; t); \quad F_4(p, P; t); \tag{2.28}$$

i.e., secondo la dipendenza da nuove o vecchie variabili. La trasformazione della seconda specie può essere introdotta attraverso quella della prima specie,

$$\begin{aligned} F_2(q, P; t) &= F_1(q, Q; t) + \sum_i Q_i P_i; \\ P_i &\equiv -\frac{\partial F_1}{\partial Q_i}. \end{aligned} \tag{2.29}$$

La trasformazione in questo caso è ottenuta da:

$$p_i = \frac{\partial F_2(q, P, t)}{\partial q_i}; \tag{2.30}$$

$$Q_i = \frac{\partial F_2(q, P, t)}{\partial P_i}; \tag{2.31}$$

$$\tilde{H}(Q, P) = H(q, p) + \frac{\partial F_2(q, P, t)}{\partial t}. \tag{2.32}$$

Esempio 1: $F_2 = \sum_i \Phi_i(q, t) P_i$

Questo corrisponde alle trasformazioni puntuali, $Q_i = \Phi_i(q, t)$.

Esempio 2: $F_2 = \sum_i q_i P_i$

Questo corrisponde alla trasformazione identica, $Q_i = q_i$; $p_i = P_i$; $\tilde{H} = H$, come è facile verificare.

Esempio 3: $F_2 = \sum_i q_i P_i + \epsilon\psi(q, P)$, con $\epsilon \ll 1$. (*Trasformazioni infinitesime*)

(2.30), (2.31) e (2.32) danno luogo alla trasformazione (ritenendo fino all'ordine $O(\epsilon)$),

$$\begin{aligned} Q_i &\simeq q_i + \frac{\partial\psi}{\partial P_i} \simeq q_i + \frac{\partial\psi(q,p)}{\partial p_i} \\ p_i &\simeq P_i + \frac{\partial\psi}{\partial q_i} \simeq P_i + \frac{\partial\psi(q,p)}{\partial q_i}, \end{aligned} \tag{2.33}$$

cioè,

$$\delta q_i = \frac{\partial\psi(q,p)}{\partial p_i}; \quad \delta p_i = -\frac{\partial\psi(q,p)}{\partial q_i} \tag{2.34}$$

Osservazione

L'evoluzione temporale di un sistema è descritta dai cambiamenti,

$$dq_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}dt; \quad dp_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}dt, \tag{2.35}$$

secondo le equazioni del moto. L'evoluzione dinamica è perciò una successione di trasformazioni canoniche infinitesime, con H (l'Hamiltoniana) come funzione generatrice. In seguito vedremo che anche in Meccanica Quantistica l'Hamiltoniana (più precisamente la quantità corrispondente, l'operatore Hamiltoniano) gioca un ruolo centrale nella descrizione dell'evoluzione temporale del sistema (i.e., l'equazione di Schrödinger.)

2.5. Equazioni di Hamilton-Jacobi

È opportuno menzionare qui un'altra, formulazione indipendente della meccanica Newtoniana, che sarà utile per illustrare la relazione tra la Meccanica Classica e la Meccanica Quantistica. Nel formulare il principio di minima azione, l'azione S è vista come funzionale delle traiettorie $q_i(t)$. Alternativamente,

$$\begin{aligned} S &= \int dt L = \int (\sum p_i \dot{q}_i - H) dt' \\ &= \int^{(q_i)} \sum_i p_i dq_i - \int^t dt' H \\ &= S(q_i, t), \end{aligned} \tag{2.36}$$

può essere considerata come *funzione* semplice dei valori q_i, t all'istante finale. La dipendenza da essi è

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -H(q_i, p_i); \quad p_i = \frac{\partial S}{\partial q_i}; \quad (i = 1, 2, \ldots s) \tag{2.37}$$

combinando queste equazioni, si ottiene una singola equazione

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} + H(q_i, \frac{\partial S}{\partial q_i}, t) = 0. \tag{2.38}$$

la (2.38) è chiamata *equazione di Hamilton-Jacobi.* Nonostante l'apparenza, la singola equazione (che è tuttavia una equazione differenziale nonlineare, in generale complicata da risolvere) è equivalente alle equazioni di Eulero-Lagrange o alle equazioni canoniche. (Vedi Landau-Lifshitz, Vol.1 o Goldstein, "Classical Mechanics.)

3. Sviluppo Storico: la Nascita della Meccanica Quantistica

In questo capitolo discuteremo brevemente alcuni aspetti dello sviluppo storico che hanno portato alla scoperta della Meccanica Quantistica: il concetto della dualità onda-corpuscolo delle particelle elementari e l'idea della quantizzazione dei moti periodici, accennati nell'Introduzione, saranno esposti con più esattezza.

3.1. Radiazione del corpo nero e la formula di Planck

Consideriamo un sistema macroscopico descritto dalle variabili canoniche $\{p_i, q_i\}$, $i = 1, \ldots s$. Il numero di gradi di libertà s è molto grande, tipicamente dell' ordine di $N_A \simeq 6 \cdot 10^{23}$ (il numero di Avogadro). Supponiamo che questo sistema sia in equilibrio con un serbatoio termico tenuto ad una temperatura fissa, T.

Sia $E(q_1, p_1, \ldots p_s)$ l'energia del sistema. Secondo la fisica statistica di Boltzman la probabilità che il sistema si trovi tra gli stati $(q_1, q_1 + dq_1)$, $(p_1, p_1 + dp_1)$, $\ldots$ $(p_s, p_s + dp_s)$ è data da

$$P(q_1, \ldots p_s)\, dq_1 \cdots dp_s = \frac{1}{\mathcal{N}} e^{-E(q_1, p_1, \ldots p_s)/kT} \tag{3.1}$$

dove $k = 1.380658 \cdot 10^{-23}\, \mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}$ è la costante di Boltzman; $\mathcal{N}$ è la costante di normalizzazione

$$\mathcal{N} = \int \cdots \int dq_1 \cdots dp_s\, e^{-E/kT}, \tag{3.2}$$

tale che la probabilità totale sia uno.

Dalla legge di Boltzman segue immediatamente la legge di EQUIPARTIZIONE: per un sistema descritto da una Hamiltoniana qualsiasi del tipo

$$H = \sum_{i=1}^{s} (\alpha_i p_i^2 + \beta_i q_i^2), \tag{3.3}$$

il valor medio di un singolo termine dell'Hamiltoniana è uguale a

$$< \alpha p_n^2 >=< \beta_n q_n^2 >= \frac{1}{2} kT, \quad \text{(indip. da } n\text{)}, \tag{3.4}$$

i.e., ad ogni grado di libertà del sistema corrisponde la stessa frazione $\frac{1}{2}kT$ di energia.

La teoria classica del Calore Specifico è una conseguenza semplice della legge di equipartizione. Per esempio, nel caso di un gas ideale monoatomico, $\alpha_i = 1/2m$, $\beta_i = 0$, mentre

$$E = \sum_j E_j; \quad E_j = \frac{(p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2)}{2m} + \frac{p_\theta^2 + p_\phi^2/\sin\theta^2}{2I}$$

per un gas bi-atomico, dove gli ultimi termini rappresentano i gradi di libertà di rotazione (il grado di libertà di oscillazione radiale tra le due molecole è qui trascurato). L'energia totale per una mole è allora

$$U = \frac{3}{2} kTN_A = \frac{3}{2} RT;$$

$$U = \frac{5}{2} kTN_A = \frac{5}{2} RT,$$

rispettivamente per i gas monotomici e per i gas bi-atomici. $R = N_A k \simeq 8.31441 \cdot 10^7 \,\mathrm{erg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}\mathrm{K}^{-1}$ è la costante di gas. Infine, il calore specifico nei due casi è dato da:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \begin{cases} 3R/2 \simeq 2.98, & \text{gas monoatomici;} \\ 5R/2 \simeq 4.96 & \text{gas biatomici} \end{cases} \tag{3.5}$$

(in unità Cal/K/mol).

Questi risultati della teoria classica sono ben verificati sperimentalmente a temperatura ambiente ma a temperature più basse il calore specifico osservato tende a valori più piccoli. Lo stesso vale nel caso dei solidi dove il risultato classico, $C \simeq 3R \simeq 5.9$ (legge di Dulong-Petit), è valido solo a temperature ambiente; il calore specifico sperimentale tende a zero a basse temperature.

Sembra dunque che a basse temperature certi gradi di libertà "muoiano" o "vengano congelati" e non prendano la loro parte di energia come ci si aspetterebbe dalla

legge di equipartizione. (Infatti la teoria corretta del calore specifico è stata formulata da Debye e da Einstein dopo la scoperta del quanto di energia da parte di Planck (1900).)

Essenzialmente lo stesso problema appariva, in modo più drammatico, negli ultimi decenni del 19-simo secolo, nel cosìi detto problema "del corpo nero". Consideriamo una cavità tenuta ad una temperatura T. Il suo interno è riempito delle radiazioni elettromagnetiche, in equilibrio con il serbatoio termico (la parete della cavità).

(Un esempio rudimentale di corpo nero è il forno di una pizzeria. La luce che riempie la cavità e che si osserva attraverso una piccola apertura è la "radiazione del corpo nero". L'esempio più grande di corpo nero è l'universo stesso: come è noto l'universo di oggi è riempito di radiazioni microonde (*cosmic microwave radiation*) corrispondenti alla temperatura di circa $2.7^0 K$, che è una sorta di radiazione fossile dall'epoca iniziale dell'espansione dell'universo.)

Ora, qual'è il colore della radiazione di un corpo nero? Detto in altri termini, quale colore (lunghezze d'onda) di luce si trova in un corpo nero, e con quale intensità relativa? O, qual'è il calore specifico del "vuoto", cioè delle radiazioni elettromagnetiche a temperatura T?

La risposta della fisica classica a questi problemi è la seguente. L'energia del campo elettromagnetico nel vuoto è (vedi Landau-Lifshitz, Vol. 2):

$$H = \frac{1}{8\pi} \int_V (\mathbf{E}^2 + \mathbf{H}^2) dv. \tag{3.6}$$

Le soluzioni formali delle equazioni di Maxwell nel vuoto sono

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}; \quad \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\phi = 0), \tag{3.7}$$

dove $\mathbf{A}$ è un potenziale vettoriale arbitrario che soddisfa alle equazioni

$$\Delta \mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} = 0; \tag{3.8}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0. \tag{3.9}$$

La seconda condizione (3.9) è la scelta di gauge per eliminare la ridondanza esistente nella parametrizzazione dei campi elettromagnetici in termini del potenziale vettoriale.

La soluzione generica di (3.8),(3.9), è un'onda piana del tipo

$$\epsilon_1 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - ckt) + \epsilon_2 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - ckt) \tag{3.10}$$

con $\mathbf{k}$ arbitario, $k \equiv |\mathbf{k}|$,

$$\epsilon_1 \cdot \mathbf{k} = \epsilon_2 \cdot \mathbf{k} = \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 = 0. \tag{3.11}$$

La soluzione generale è una qualsiasi combinazione lineare di questi oscillatori armonici . L'Hamiltoniana che dà luogo a una tale combinazione come soluzione, è semplicemente:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{c^2}{4} \mathbf{p}_{(1)}^2 + \mathbf{k}^2 \mathbf{q}_{(1)}^2 \right) + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{c^2}{4} \mathbf{p}_{(2)}^2 + \mathbf{k}^2 \mathbf{q}_{(2)}^2 \right) : \tag{3.12}$$

il sistema è equivalente a due gruppi di oscillatori indipendenti. Le due possibili direzioni dell'oscillazione corrispondono alle due polarizzazioni possibili della luce, fatto ben noto empiricamente.

Nelle precedenti equazioni, $\mathbf{k}$ sono vettori arbitari: per "contare" i gradi di libertà è spesso conveniente immaginare che il sistema sia confinato (come lo è nel caso di un corpo nero finito) in un volume finito e introdurre un'opportuna condizione al contorno, per es., periodica. Ad esempio se la cavità è un cubo di lato L, i valori permessi per $\mathbf{k}$ sono

$$k_x = \frac{\pi n_x}{L}; \quad k_y = \frac{\pi n_y}{L}; \quad k_z = \frac{\pi n_z}{L}; \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, 3, \ldots .\infty \tag{3.13}$$

Visto che l'Hamiltoniana del campo della radiazione ha la forma standard (3.3), si può applicare la legge di equipartizione per calcolare la sua energia. La risposta è semplicemente

$$U = fkT, \quad f(= \text{il numero dei gradi di libertà}) = \infty, \tag{3.14}$$

perciò

$$U = \infty; \quad C = \frac{\partial U}{\partial T} = \infty. \tag{3.15}$$

Dunque secondo la teoria di Maxwell l'energia del campo di radiazione elettromagnetica in un volume finito sarebbe infinita; per aumentare la temperatura di una cavità di un grado ci vorrebbe un calore infinito. Questi risultati sono in chiara contraddizione con le più elementari esperienze quotidiane. Più precisamente, U per unità di volume è noto empiricamente (*legge di Stefan*):

$$U = \sigma T^4; \quad \sigma = 7.64 \cdot 10^{-15} \mathrm{erg cm^{-3} K^{-4}}. \tag{3.16}$$

Questo è il *problema del corpo nero.*

La causa di questa catastrofe è facile da individuare: secondo la legge classica di equipartizione alle luci (o le oscillazioni) di lunghezza d'onda arbitrariamente corta - $n_x, n_y n_z$ arbitrariamente grandi - dovrebbe essere associata la stessa parte kT dell'energia. I fatti sperimentali indicano che il numero effettivo di gradi di libertà ad ogni temperatura è in realtà molto minore.

È istruttivo studiare l'energia del campo elettromagnetico, per intervalli di frequenze,

$$U = \int_0^\infty d\nu \, u(\nu), \tag{3.17}$$

$u(\nu)d\nu$ è l'energia del campo dovuta alle oscillazioni con frequenze tra ν e $\nu + d\nu$. Calcoliamo ora $u(\nu)$. Siccome

$$\nu_{(\mathbf{n})} = \frac{|\mathbf{n}|c}{2L}, \tag{3.18}$$

segue che

$$dn = \frac{2Ld\nu}{c}. \tag{3.19}$$

Ma le componenti di $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ sono numeri interi positivi, perciò il numero dei modi tra ν e $\nu + d\nu$ è dato da:

$$N(\nu)d\nu = 2\frac{1}{8}(4\pi n^2)dn = \frac{8\pi L^3}{c^3}\nu^2 d\nu. \tag{3.20}$$

Applicando la legge di equipartizione, troviamo un risultato finito per un volume unitario,

$$u(\nu)d\nu = kTN(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2 d\nu. \tag{3.21}$$

(Formula di *Reyleigh - Jeans*).

Osservazioni

- A fissa T, la formula di Reyleigh - Jeans è in accordo con i dati sperimentali a bassa frequenza.
- L'intervallo di frequenze dove la formula è valida, si allarga verso alte frequenze con T; in altri termini, a ν fissa, la formula è valida ad alte temperature ma fallisce a basse temperature. È chiaro che qui vediamo lo stesso problema che abbiamo incontrato per la teoria del calore specifico di altre sostanze: ad una data temperatura solo certi gradi di libertà sono "attivi"; altri sembrano "inattivi" .

- Facendo l'integrazione (3.21) da 0 a ∞ ritroviamo il risultato disatroso che è stato notato prima (i.e., ∞). È chiaro che la divergenza è dovuta ai modi di frequenza arbitariamente alta. (Per questo motivo, il problema è a volte chiamato *catastrofe ultravioletta*.)

Il primo passo verso la soluzione è stata compiuto da Wien (1893). Egli notò che i dati sperimentali mostravano una "legge di scaling":

$$u(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi}{c^3} F(\nu/T)\nu^3\, d\nu : \tag{3.22}$$

con una funzione F da determinare empiricamente. In altri termini, se $u(\nu)$ è noto empiricamente ad una temteratura, siamo in grado di predire $u(\nu)$ a qualsiasi altra temperature usando (3.22). Come è facile verificare, inoltre, la formula di scaling è consistente con la legge di Stefan.

Anche se Wien non riuscii a calcolare F, egli fu in grado di trovare una formula approssimata,

$$F(x) = k\beta e^{-\beta x}; \quad \beta = \text{cost.}, \tag{3.23}$$

che è in accordo con i dati ad alta frequenza $x = \nu/T$. Sostituendo questa funzione troviamo la *formula di Wien*,

$$\begin{aligned} u(\nu)\, d\nu &= \frac{8\pi k\beta}{c^3} e^{-\beta\nu/T} \nu^3\, d\nu \\ &= \frac{8\pi h\nu}{c^3} e^{-h\nu/kT} \nu^2\, d\nu, \end{aligned} \tag{3.24}$$

dove

$$h \equiv k\beta = 6.626 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}. \tag{3.25}$$

Abbiamo dunque la formula classica (3.21), valida a basse frequenze, e la formula di Wien (3.24), valida ad alte frequenze. Fu Planck (1900) a trovare la corretta formula di interpolazione,

$$u(\nu)\, d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^2\, d\nu. \tag{3.26}$$

Questa è la celebre *formula di Planck*. Essa si riduce a (3.21) ed a (3.24), nei limiti, $h\nu/kT \ll 1$ e $h\nu/kT \gg 1$, rispettivamente. La morale della storia è che per spiegare i dati sperimentali, nella formula classica (3.21) va fatta la sostituzione,

$$kT \Rightarrow \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{3.27}$$

Ma quel'è il significato di questa sostituzione?

Il contributo fondamentale dato da Planck (1900), che segna la nascita della nuova meccanica, fu quello di dare la corretta interpretazione a (3.27), i.e., che essa implica l'esistenza di un **quanto di energia**. Ripeteremo ora l'argomentazione di Planck e dimostreremo la formula (3.26), usando l'ipotesi di quanto di energia.

(All'epoca l'esistenza degli atomi, i.e., il fatto che esistesse un'unità di materia, era universalmente accettato, anch se solo da recente. L'idea di Planck fu quella di generalizzare tale struttura discreta anche per l'energia elettromagnetica.)

Per ogni frequenza e per ognuna delle due polarizzazioni, l'Hamiltoniana per il campo elettromagnetico è un semplice oscillatore armonico,

$$H = aq^2 + bp^2. \tag{3.28}$$

L'energia media a temperatura T è

$$< E >= \frac{\partial}{\partial(-1/kT)} \log \mathcal{N}, \tag{3.29}$$

$$\mathcal{N} = \int dq\, dp\, e^{-(aq^2+bp^2)/kT} = \frac{1}{\sqrt{ab}} \int dx\, dy\, e^{-(x^2+y^2)/kT}, \tag{3.30}$$

dove nella seconda le variabili sono state cambiate a $x = \sqrt{a}q;\ y = \sqrt{b}p$. Cambiando ulteriormente le variabili a quelle sferiche, $E \equiv x^2 + y^2; \theta \equiv \tan^{-1} y/x$, e notando che l'integrazione angolare è banale, si ha

$$< E >= \frac{\partial}{\partial(-1/kT)} \log \mathcal{N}', \tag{3.31}$$

$$\mathcal{N}' = \int dE e^{-E/kT}. \tag{3.32}$$

Se si facesse l'integrazione su E normalmente si avrebbe $< E >= kT$ e ritroveremmo la formula di Reyleigh-Jeans. Invece, supporremo, con Planck, che per qualche ragione l'energia possa prendere solo valori discreti,

$$E_n = n\epsilon, \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{3.33}$$

In questo caso l'integrale viene sostituito dalla somma,

$$\int dE \to \epsilon \sum_n . \tag{3.34}$$

Di conseguenza si ha

$$< E >= \frac{\partial}{\partial(-1/kT)} \log \mathcal{N}'', \tag{3.35}$$

$$\mathcal{N}'' = \epsilon \sum_n e^{-n\epsilon/kT} = \frac{\epsilon}{1 - e^{-\epsilon/kT}}. \tag{3.36}$$

Si ottiene così la formula "quantistica" per $< E >$

$$< E >= \frac{\epsilon}{e^{\epsilon/kT} - 1}. \tag{3.37}$$

Se scegliamo come unità ("quanto") di energia

$$\epsilon = h\nu, \tag{3.38}$$

usiamo (3.37) al posto del risultato classico kT per $< E >$, e alla fine sommiamo sulle frequenze, otteniamo precisamente la formula di Planck!

Dunque il significato della formula empirica di Planck è questo: l'energia del campo elettromagnetico è "quantizzata". La luce monocromatica, di frequenza ν (i.e., di lunghezza d'onda $\lambda = c/\nu$) è fatta da un insieme di quanti (che chiameremo "fotoni"), ciascuno con l'energia $h\nu$. La legge di equipartizione non è più valida perché i gradi di libertà associati alle frequenze alte, avendo quanti troppo grandi ad una data temperatura ($h\nu \gg kT$) non riescono ad ottenere la loro porzione di energia (kT) ed rimangono effettivamente inattivi.

Un'analoga spiegazione del comportamento del calore specifico di varie sostanze è stata data da Debye e Einstein.

3.2. Effetto fotoelettrico

La soluzione del problema del corpo nero e l'ipotesi del quanto di energia (Planck, 1900) segnarono la nascita della fisica quantistica, ma dovettero attendere quasi 10 anni prima di essere universalmente accettate.

Un'evidenza più diretta della proprietà corpuscolare della luce venne dall'analisi (Einstein, 1905) del cosìdetto "effetto fotoelettrico" (Hertz 1887). In questa esperienza, un raggio X (raggio elettromagnetico di alta frequenza) viene fatto incidere sulla superficie di un metallo alkalino (per es. Li). Dalla superficie del metallo saltano fuori gli elettroni, che vengono misurati in forma di corrente (Fig.3). I fatti empirici principali sono:

(i) l'energia di ciascun elettrone è indipendente dall'intensità della luce;

(ii) al crescere dell'intensità della luce aumenta il numero degli elettroni (i.e., aumenta la corrente foto-elettrica);

(iii) l'energia di ciascun elettrone dipende dal colore (λ) del raggio;

(iv) la corrente fotoelettrica si accende immediatamente dopo che la superficie viene illuminata.

È estremamente difficile capire questi fatti nella teoria di Maxwell. (Vedi Tomonaga). Fu Einstein il primo a osservare che tutte le suddette caratteristiche dell'esperienza trovano una spiegazione naturale se si adotta l'ipotesi di quanto di energia di Planck. Infatti supponiamo che il raggio X sia un fascio di "fotoni", ciascuno con energia $h\nu$ (ν sarà uguale per tutti se la luce è monocromatica; altrimenti si troveranno diversi tipi di fotoni nel fascio). Supponiamo inoltre che gli elettroni, originalmente legati agli atomi del metallo, ricevono tutta l'energia del fotone che li colpisce; se l'energia ricevuta è sufficientemente grande (i.e., rispetto all'energia di legame) essi salteranno fuori. Questa teoria predice una semplice relazione tra l'energia massima dell'elettrone E e la frequanza della luce ν,

$$E = h\nu - A, \tag{3.39}$$

dove A è una costante che dipende dalla sostanza.

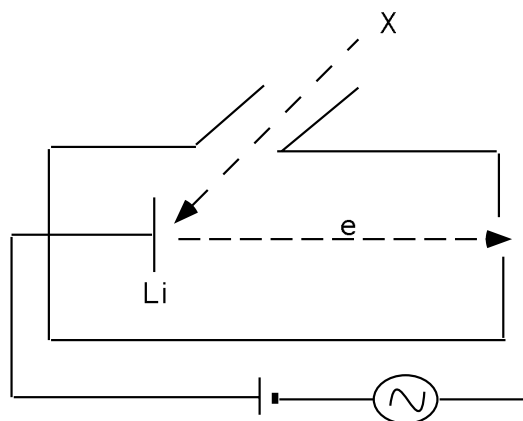



Figure 3: Effetto fotoelettrico

I dati sperimentali, presi dall'articoli di Millikan (1916) mostrano che la relazione lineare predetta da (3.39) è effettivamente osservata; inoltre dall'inclinazione della retta sperimentale si trova il valore per h:

$$h \simeq 6.65 \cdot 10^{-27} \text{ergsec}, \tag{3.40}$$

in ottimo accordo con il valore ottenuto da Wien-Planck (3.25). In questa maniera l'ipotesi di quanto di energia di Planck per la luce, è stata inequivocabilmente verificata.

Prendiamo nota che il carattere corpuscolare della luce, messo in evidenza dall'analisi dell'effetto fotoelettrico, si manifesta chiaramente anche nelle diffusioni dei raggi X da elettroni (*Effetto Compton*: vedi Problema 2).

3.3. Modello atomico di Bohr

Nella discussione dello sviluppo storico che ha portato alla scoperta della nuova meccanica, un successivo passo fondamentale è stato quello compiuto da Bohr (1913). Come era già noto allora, i gas ad alta temperatura emettono luce con spettro caratteristico dell'elemento. (Per es., la lampada al sodio con la caratteristica luce di colore arancione). Per l'idrogeno, lo spettro contiene le linee corrispondenti alle lunghezze d'onda, $6562.8, 4861.3, 4340.5, 4101.7, \ldots$ (Å). Per queste linee spettrali, Balmer (1885) aveva trovato una formula empirica,

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2 - 4} \lambda_0, \quad \lambda_0 = 3645.6\text{Å}, \quad n = 3, 4, 5, \ldots \tag{3.41}$$

Più recentemente Rydberg aveva scoperto una fomula universale

$$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{(m+a)^2} - \frac{R}{(m+b)^2}; \tag{3.42}$$

dove R è una costante universale (i.e., indipendente dall'atomo),

$$R = 109678 \text{cm}^{-1} \tag{3.43}$$

(chiamata *costante di Rydberg*) e a, b sono costanti che dipendono dall'elemento. La (3.42) rappresentava bene tutte le linee spettrali misurate per vari atomi. Restava da interpretare e comprendere il significato della formula di Rydberg.

L'idea di Bohr era che l'energia dell'elettrone legato nell'atomo potesse prendere soltanto valori discreti, in analogia con quanto avveniva per l'oscillazione elettromagnetica. Più precisamente, Bohr formulò le seguenti ipotesi sull'atomo (l'insieme di queste era chiamato *modello di Bohr*):

[1] I valori possibili dell'energia di un atomo sono discreti, $E_1, E_2, \ldots$ (*Livelli di energia*). Finché l'atomo è in uno dei possibili stati (*stati stazionari*) non emette luce;

[2] L'atomo emette o assorbe luce quando un elettrone compie una transizione (un "salto") da uno stato (n) ad un altro (m); la luce emessa o assorbita in tale transizione ha la frequenza uguale a,

$$h\nu = E_n - E_m, \tag{3.44}$$

[3] l'elettrone che si trova in uno stato stazionario si muove secondo la Meccanica Classica (questa ipotesi subirà una sostanziale modifica in Meccanica Quantisticao);

[4] Per $n \gg 1$, i risultati della nuova meccanica coincidono con quelli ottenuti in Meccanica Classica (*Principio di Corrispondenza* di Bohr).

È subito da notare che le ipotesi di Bohr eliminano immediatamente (per decreto!) la difficoltà legata alla stabilità dell'atomo, discussa nell'Introduzione. Le ipotesi [1] e [2] permettono una naturale interpretazione della struttura della formula di Rydberg, attribuendo ai singoli termini E_n (livelli di energia), e *non alle loro differenze*, il significato fondamentale. Con grande ingegno, combinando le ipotesi sopra descritte, Bohr fu in grado di ottenere E_n nel caso dell'atomo di idrogeno:

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}; \quad n = 1, 2, \ldots . \tag{3.45}$$

e di calcolare la costante di Rydberg in termini di m, e, c e h:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{c h^3} \simeq 1.09 \cdot 10^5 \mathrm{cm}^{-1} \tag{3.46}$$

in accordo con il suo valore empirico. (Vedi Tomonaga.) Bohr riuscí inoltre a determinare l'ordine di grandezza del raggio dell'atomo di idrogeno

$$r_{Bohr} = \frac{\hbar^2}{m e^2} \simeq 0.529177 \cdot 10^{-8} \mathrm{cm} \tag{3.47}$$

(chiamato *raggio di Bohr*) dove è stata introdotta una costante legata a h,

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \simeq 1.05 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec}. \tag{3.48}$$

Sia h che $\hbar$ sarà chiamata costante di Planck.

L'esistenza di stati stazionari discreti (livelli di energia) in atomi è stata verificata in un'elegante serie di esperienze fatte da Franck e Hertz (1913).

3.4. Condizione di quantizzazione di Bohr e Sommerfeld; Onda di de Broglie

La correttezza dell'idea di quantizzazione fu dunque inequivocabile dopo il lavoro di Planck (quantizzazione dell'energia elettromagntica); quello di Einstein-Debye (quantizzazione dell'oscillazione atomico/molecolare nella teoria del calore specifico) e ora quello di Bohr (quantizzazione del moto degli elettroni nell'atomo), ma la formulazione corretta della Meccanica Quantistica dovette attendere i lavori di Heisenberg e Schrödinger (1924). È di un certo interesse storico, tuttavia, ricordare due altri contributi importanti dell'epoca "pre-meccanica-quantistica".

Bohr e Sommerfeld tentarono di formulare l'idea della quantizzazione in modo universale, di modo che essa fosse applicabile a tutti i moti classici finiti (periodici). Essi ipotizzarono la regola,

$$\oint p\, dq = nh \quad (n = 0, 1, 2, \ldots), \tag{3.49}$$

(*condizione di quantizzazione di Bohr e Sommerfeld*) dove q e p si riferiscono a una coppia arbitraria di variabili canoniche, e l'integrale va calcolato su un periodo classico.

Osservazioni:

- La limitazione ai moti finiti (periodici) è importante. Non vi è nessuna indicazione empirica che i moti non periodici siano quantizzati, fatto che troverà conferma in Meccanica Quantistica.

- Per l'oscillatore armonico la (3.49), in accordo con l'ipotesi di Planck, dà il risultato $E_n = n\omega\hbar = nh\nu$, che per l'esattezza differisce da quello corretto della Meccanica Quantistica solo per una costante.

- Per l'atomo di idrogeno, la (3.49) dà il risultato corretto, ottenuto da Bohr.
- Dal punto di vista formale, ha senso imporre la (3.49) poiché il primo membro è un invariante adiabatico.
- In generale, la (3.49) non è esatta in Meccanica Quantistica, ma risulta essere approssimativamente valida nel limite semi-classico (vedi dopo).

L'ultimo tassello mancante, per così dire, alla formulazione della Meccanica Quantistica fu il concetto che la dualità onda - corpuscolo, scoperta per la luce e successivamente per gli elettroni (per es. l'esperienza di Davisson-Germer (1927)), fosse in realtà valida per *tutte* le particelle elementari (de Broglie, 1925). In particolare, ad ogni particella di impulso p, va associata una sorta di onda (*onda di de Broglie*) di lunghezza d'onda

$$\lambda = \frac{h}{p}. \tag{3.50}$$

de Broglie fu in grado di dare una "derivazione" della formula di Bohr e Sommerfeld a partire dalla (3.50). Inoltre, la consistenza dell'ipotesi (3.50) implica che ad ogni particella va associato un "pacchetto d'onda". La velocità della particella va associata alla velocità di gruppo di quest'ultimo (e non la velocità di fase). In altre parole il lavoro di de Broglie offrí una prima chiave per interpretare e quantificare l'inconsueta idea della dualità onda - corpuscolo.

3.5. Problemi

1. Si consideri un pendolo semplice (peso sorretto da una fune di massa trascurabile) sostenuto da una carrucola. Si dimostri che, se si tira lentamente la fune mentre il pendolo è in oscillazione, la quantità E/ν si mantiene costante (invariante adiabatico).

2. *Effetto Compton* e cinematica relativistica. Si consideri lo scattering di un raggio X su un elettrone in quiete.

   Il raggio X di lunghezza d'onda λ è considerato come un fascio di fotoni, ciascuno con energia $h\nu$ e impulso $p = h\nu/c$, dove $\nu = c/\lambda$. Siano

$$p_e = \frac{mv}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \qquad \text{e} \qquad E_e = mc^2(\frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} - 1)$$

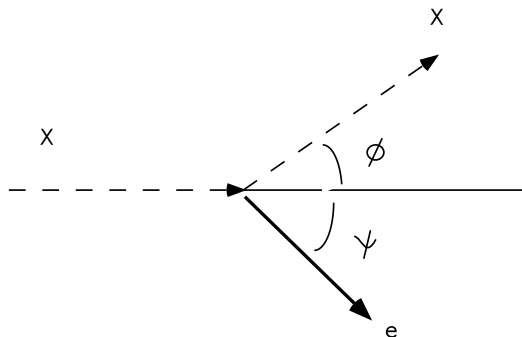



Figure 4: Effetto Compton

l'impulso e l'energia dell'elettrone nello stato finale, e chiamiamo ϕ e θ gli angoli che formano le velocità finali del fotone e dell'elettrone, rispetto alla direzione incidente. Il fotone ha energia e impulso finali $h\nu'$ e $h\nu'/c$. (vedi Fig. 4)

i) Si usi la conservazione dell' impulso per trovare la relazione

$$\left(\frac{mv}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\right)^2 = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - 2\left(\frac{h\nu}{c}\right)\left(\frac{h\nu'}{c}\right)\cos\phi.$$

ii) Si usi la conservazione dell'energia e la formula precedente per ottenere:

$$\nu' = \frac{\nu}{1 + (2h\nu/mc^2)\sin^2(\phi/2)}$$

iii) Si dimostri che la lunghezza d'onda λ' del raggio X emesso nella direzione ϕ soddisfa

$$\lambda' - \lambda = \frac{2h}{mc}\,\sin^2(\phi/2)$$

(Formula di Compton; $h/mc = 2.42 \cdot 10^{-10}$cm si chiama *lunghezza Compton* dell'elettrone)

iv) Si trovi l'energia dell'elettrone E_e nello stato finale, in termini di ν e di ϕ. Si calcoli E_e per $\lambda = 10^{-9}$cm e $\phi = \pi/2$. ($m = 9.1 \cdot 10^{-28}$gr quindi $mc^2 = 8 \cdot 10^{-7}$erg).

3. Si consideri un atomo d'idrogeno (1 protone + un elettrone; $m_p = 1836 m_e$).

i) Si calcoli la massa ridotta (e si concluda che possiamo usare $m_{ridotta} \simeq m_e$)

ii) Si risolva l'equazione del moto (classico) $m_e r (d\theta/dt)^2 = (e/r)^2$, assumendo r costante.

iii) Sia $\theta(t) = 2\pi\nu t + \delta$. Si determini ν facendo uso di $m_e = 9 \cdot 10^{-28}$gr, $r = 5 \cdot 10^{-9}$cm, $e^2 = 2 \cdot 10^{-19}$erg $\cdot$ cm.

iv) Si calcoli $h\nu$, dove h è la costante di Plank ($h = 7 \cdot 10^{-27}$erg $\cdot$ sec) e lo si paragoni con kT per $T = 273^o K$, dove k è la costante di Boltzman ($k = 1 \cdot 10^{-16}$erg $\cdot$ K^{-1}). (Questa stima dimostra che i gradi di libertà associati agli elettroni sono "congelati" a $T \sim 0^o C$ e giustifica il calcolo del calore specifico dei solidi, fatto senza tener conto degli elettroni.)

4. Si costruiscano quantità che abbiano la dimensione di una lunghezza, facendo uso di $[m_e]$, $[c]$, $[h]$. Se si usasse anche $[e^2]$?

5. Si verifichi che i potenziali di Liènard-Wiechart

$$\phi(\vec{r}, t) = \int dV_2 \frac{\rho(\vec{r}_2, t - r_{12}/c)}{r_{12}}$$

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \int dV_2 \frac{\vec{j}(\vec{r}_2, t - r_{12}/c)}{r_{12}}$$

sono soluzioni delle equazioni di Maxwell in presenza di una distribuzione di carica (di densità ρ) e di corrente (di densità $\vec{j}$).

6. Si trovi la formula

$$I = 2\ddot{d}^2/3c^2$$

per l'intensità di energia irradiata per unità di tempo da un dipolo elettrico.

7. Sono state osservate (all'inizio del secolo) le seguenti linee spettrali per un atomo (in cm^{-1}):

$$\tilde{\nu}_1 = 82258.27 \qquad \tilde{\nu}_5 = 15232.97 \qquad \tilde{\nu}_8 = 5331.52$$

$$\tilde{\nu}_2 = 97491.28 \qquad \tilde{\nu}_6 = 20564.57 \qquad \tilde{\nu}_9 = 7799.30$$

$$\tilde{\nu}_3 = 102822.84 \qquad \tilde{\nu}_7 = 23032.31 \qquad \tilde{\nu}_{10} = 2469$$

$$\tilde{\nu}_4 = 105290.58$$

dove $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ è l'inverso della lunghezza d'onda ("numero d'onda").

i) Si trovino tutti gli esempi della *regola di combinazione di Ritz.* (P.e., $\tilde{\nu}_7 - \tilde{\nu}_5 = \tilde{\nu}_9$).

ii) Si dimostri che tutte le linee corrispondono alle varie combinazioni di *cinque* termini spettrali.

iii) Si trovi una formula semplice per questi termini (tenendo conto del fatto che le considerazioni i) e ii) danno solo le *differenze* tra i termini).

iv) Che atomo è questo?.

8. Si calcoli il numero di fotoni emessi al secondo da una sorgente di luce di 1 *candela.* Si assuma $\lambda = 5600$ Å. (Una sorgente di una candela emette luce con una potenza di 0.01 watt). Supponete che un osservatore guardi una sorgente di luce isotropa di una candela a una distanza di 100 metri. Calcolate il numero di fotoni che entrano in uno dei suoi occhi al secondo; assumete che la pupilla abbia un diametro di 4mm. Poiché il numero di fotoni è così grande, non osserviamo alcun tremolio, anche se il flusso luminoso è piccolo per gli standard macroscopici.

9. Una stella di prima magnitudo apparente, come la stella di Aldebaran, è facilmente visibile a occhio nudo e la si vede lampeggiare. Tale stella produce un flusso sulla superfice della terra di 10^{-6} lumen/m^2. Un lumen alla lunghezza d'onda di massima visibilità, che è di circa 5560 Å, corrisponde a 0.0016 watt.

i) Si calcoli il numero di fotoni che entrano nell'occhio di un osservatore che vede una tale stella.

ii) Si calcoli la fluttuazione media del numero di fotoni e si dia una plausibile spiegazione del perché si vede la stella lampeggiare.

4. Princípi della Meccanica Quantistica

In questo capitolo si introducono i concetti e i postulati principali della meccanica quantistica. Lo stato quantistico è descritto da una funzione d'onda; le variabili dinamiche da operatori hermitiani; infine l'evoluzione temporale dello stato dall'equazione di Scrödinger.

4.1. Principio di indeterminazione di Heisenberg

Il fatto che l'elettrone si comporti come un'onda, significa che il concetto classico di traiettoria perde validità. In altre parole, una particella quantistica non può avere simultaneamente valori definiti dell'impulso e della posizione. Questo fatto, tuttavia, non esclude che il fotone o l'elettrone sotto altri aspetti si comportino come particelle, nel senso che essi hanno massa, o in certe situazioni, anche energia, ben definita.

Come è chiaro dalla nostra discussione dei fenomeni che hanno dimostrato i primi effetti quantistici, i concetti come l'impulso, l'energia o la posizione *sono* importanti anche in meccanica quantistica. La novità è che in meccanica quantistica lo stato di un sistema fisico non corrisponde a valori simultanei di $\{ q_i, p_i; E, ... \}$. È impossibile determinare simultaneamente sia la coordinata q che l'impulso p.

D'altra parte, nei limiti in cui la costante di Planck h può essere considerata piccola, le leggi della Meccanica Quantistica devono coincidere con quelle della Meccanica Classica, per es., con una traiettoria ben definita per una particella. In qualche modo, allora, la costante h dovrà segnalare il confine tra il dominio quantistico e quello classico.

L'espressione matematica della suddetta limitazione per la determinazione simultanea di q_i e p_i è stata scoperta da Heisenberg. Essa viene espressa da un insieme di disuguaglianze:

$$\begin{aligned} \Delta x \cdot \Delta p_x &\geq \hbar; \\ \Delta y \cdot \Delta p_y &\geq \hbar; \\ \Delta z \cdot \Delta p_z &\geq \hbar; \end{aligned} \tag{4.1}$$

dove

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \simeq 1.054 \cdot 10^{-27} \quad (\text{erg} \cdot \text{sec}) \tag{4.2}$$

per le componenti della posizione e dell'impulso. Queste relazioni, chiamate *relazioni di Heisenberg; o relazioni d'indeterminazione* in realtà valgono per una *qualsiasi* coppia canonica,

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \hbar : \tag{4.3}$$

per. es., tra la componente z del momento angolare J_z e l'angolo azimutale, ϕ, c'è una limitazione $\Delta\phi \cdot \Delta J_z \geq \hbar$, ecc.

La relazione d'indeterminazione si ottiene dalla descrizione di una particella come un pacchetto d'onda. Come prototipo consideriamo un pacchetto d'onda di forma Gaussiana in una dimensione, che a $t = 0$ è dato da:

$$u(x,0) = \text{cost.} e^{-x^2/d^2}. \tag{4.4}$$

Notiamo che questo pacchetto è concentrato attorno a $x = 0$ ma ha una dispersione,

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} \sim d, \tag{4.5}$$

che può essere interpretato come una sorta di indeterminazione della sua posizione.

N.B. In Meccanica Quantistica la corretta interpretazione di indeterminazione della posizione coinvolge $|u(x)|^2$, non l'onda ("funzione d'onda") stessa. La presente discussione serve soltanto per giustificare, in modo *qualitativo*, la relazione di indeterminazione. Vedi Sec 4.7..

D'altra parte $u(x) = u(x,0)$ può essere visto come una sovrapposizione di onde piane: la sua trasformata di Fourier è

$$\begin{aligned} u(x) &= \int_0^\infty d\lambda \left(a(\lambda) e^{2\pi i x/\lambda} + a^*(\lambda) e^{-2\pi i x/\lambda} \right) \\ &= \int_{-\infty}^\infty d\lambda \, a(\lambda) e^{2\pi i x/\lambda} \end{aligned} \tag{4.6}$$

dove λ è la lunghezza d'onda and $a(-\lambda) \equiv a^*(\lambda)$.

Secondo de Broglie vale la relazione

$$p = \frac{h}{\lambda} \tag{4.7}$$

perciò la precedente equazione può essere riletta come sovrapposizione di diverse componenti di impulso nella data onda:

$$u(x) = \int_{-\infty}^\infty dp \, \tilde{u}(p) e^{ipx/\hbar} \tag{4.8}$$

dove è stato introdotto $\hbar \equiv h/2\pi$. La componente di Fourier $\tilde{u}(p)$ si calcola facilmente nel caso di un'onda Gaussiana, $u(x) = e^{-x^2/d^2}$:

$$\begin{aligned} \tilde{u}(p) &= \int_{-\infty}^\infty \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{-ipx/\hbar} e^{-x^2/d^2} \\ &= \int_{-\infty}^\infty \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{-(x + ipd^2/2\hbar)^2/d^2} e^{-d^2p^2/4\hbar^2} \\ &= \text{cost.} e^{-d^2p^2/4\hbar^2}. \end{aligned} \tag{4.9}$$

Tale risultato è interpretabile come una indeterminazione dell'impulso dell'ordine di

$$\Delta p \sim \frac{\hbar}{d}. \tag{4.10}$$

Dalle equazioni (4.5) e (4.10) segue la relazione di Heisenberg.

Risulta che il pacchetto Gaussiano minimizza il prodotto $\Delta x \Delta p$: per un pacchetto generico si trova (vedi dopo) una disuguaglianza come nelle eq.(4.1).

Le relazioni d'indeterminazione implicano che in uno stato in cui la posizione di un elettrone è esattamente nota, la conoscenza dell'impulso è completamente persa, o vice versa, ed in ogni modo il loro prodotto non può essere minore di $\hbar$.

Si può obiettare che se si misurasse la posizione di una particella con una precisione arbitrariamente alta nello stato in cui il suo impulso è perfettamente noto, si potrebbe avere così la conoscenza simultanea della posizione e dell'impulso. Non presenterebbe questo un controesempio alla relazione di Heisenberg?

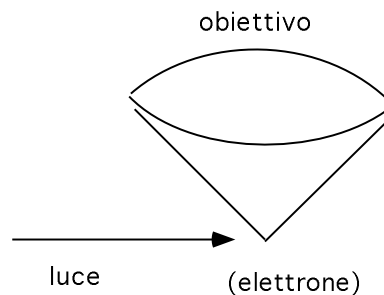



Figure 5: Osservazione della posizione orizzontale

Queste questioni sono stati analizzate da Heisenberg tramite una serie di "Gedanken experiments" (le esperienze pensate, ipotetiche). Vedi "Physical Foundation of Quantum Mechanics" di Heisenberg. Consideriamo per esempio la misura della posizione di un elettrone con un microscopio ottico. (Fig.5) La luce entra orizzontalmente, viene diffusa dall'elettrone e entra nella lente dell'obiettivo. Come è noto dall'ottica, la risoluzione orizzontale di tale apparecchio è data dalla formula:

$$\Delta x \sim \frac{\lambda}{\sin \epsilon} \tag{4.11}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce usata, ed ϵ è l'apertura angolare dell'obiettivo. Durante la misura l'elettrone riceverà un impulso dell'ordine di $h\nu/c$ (= l'impulso del

“fotone”) dovuto dallo scattering Compton. Siccome la direzione del fotone è nota solo entro il limite determinato dall'angolo ϵ, la componente orizzontale dell'impulso sarà disturbata da un'incognita di

$$\Delta p \sim \frac{h\nu}{c}\sin\epsilon \sim \frac{h}{\lambda}\sin\epsilon \tag{4.12}$$

da cui segue la relazione

$$\Delta x \Delta p \sim h. \tag{4.13}$$

La dualità onda-corpuscolo della luce è stata essenziale nell'argomentazione.

Un altro “Gedanken experiment” è la misura della posizione verticale (z) dell'elettrone che entra in una fenditura orizzontalmente. Supponiamo che il fascio di elettroni sia ben collimato di modo che il suo impulso nella direzione verticale possa essere considerato zero. L'apertura della fenditura d introduce l'indeterminazione nella posizione dell'elettrone: essa sarà misurata con la precisione di

$$\Delta z \sim d \tag{4.14}$$

se l'elettrone attraversa la fenditura. Ora, secondo de Broglie il fascio di elettroni con l'impulso p si comporta come un'onda di lunghezza d'onda $\lambda = h/p$: come tale, essa dovrà subire una diffrazione al passaggio dalla fenditura stretta. Questa onda si diffonde di un angolo α dove

$$\sin\alpha \sim \frac{\lambda}{d} \tag{4.15}$$

dove è stata usato un altro risultato ben noto in ottica. Perciò l'elettrone, al passaggio dalla fenditura, acquista una componente verticale dell'impulso, nota entro il limite di

$$\Delta p_z \sim |p|\sin\alpha = \frac{h}{\lambda}\frac{\lambda}{d} = \frac{h}{d}. \tag{4.16}$$

Per il prodotto delle indeterminazioni della posizione e dell'impulso (ambedue le componenti verticali) vale perciò la relazione

$$\Delta z \Delta p_z \sim h. \tag{4.17}$$

In questa deduzione la dualità onda-corpuscolo dell'elettrone è stata centrale.

Queste discussioni dimostrano che c'è un limite nella precisione della determinazione simultanea delle variabili canonicamente coniugate, un limite intrinseco, indipendente dalla condizione esterna dell'osservazione (tecnica, perizia, qualità dell'apparecchio usato, ecc.).

4.2. Il principio di sovrapposizione e lo stato quantistico

La relazione d'indeterminazione di Heisenberg significa che lo stato di un sistema ad un dato istante non può essere specificato o caratterizzato dall'insieme di valori $\{q_i, p_i\}$ delle variabili canoniche. Come descrivere allora lo "stato" del sistema?

Il postulato fondamentale della Meccanica Quantistica è che lo stato è descritto da una funzione complessa

$$\psi(\{q\}, t) \tag{4.18}$$

chiamata *funzione d'onda*. Essa dipende dalle coordinate canoniche ma non dagli impulsi.

Notiamo che tale descrizione appare introdurre la perdita della simmetria per lo scambio tra le coordinate e gli impulsi, che caratterizza il formalismo canonico della fisica classica. Attualmente il formalismo della Meccanica Quantistica ha una completa simmetria per $q \leftrightarrow p$; l'apparente violazione di questa simmetria in (4.18) è dovuta alla scelta del linguaggio, alla particolare scelta della *rappresentazione* per lo stato quantistico, come sarà spiegato nei capitoli successivi.

La conoscenza della funzione d'onda equivale alla completa conoscenza dello *stato quantistico*. Essa permette di calcolare le probabilità di ottenere determinati risultati in qualsiasi tipo di misura.

Per esempio la probabilità di trovare il sistema nell'intervallo di coordinate $[q, q+dq]$ (per esempio misura della posizione della particella) è data dal postulato:

$$dP = |\psi(\{q\}, t)|^2 dq \tag{4.19}$$

($dq \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_s$). Per una particella in tre dimensioni la probabilità che essa si trovi in un volume attorno al punto $\mathbf{r}$ è

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3\mathbf{r}. \tag{4.20}$$

Poiché la probabilità totale deve essere 1, si suppone che sia soddisfatta

$$\int |\psi(\{q\}, t)|^2 dq = 1. \tag{4.21}$$

L'eq.(4.21) è nota come *condizione di normalizzazione*. Per ogni funzione d'onda per la quale l'integrale $\int |\psi(\{q\}, t)|^2 dq$ converge, è sempre possible renderla normalizzata con un opportuno fattore moltiplicativo. Vuol dire che la funzione ψ e un'altra funzione $c\psi$ dove c è un numero complesso qualsiasi diverso da zero, rappresentano lo stesso stato.

(Per esempio, $\psi(\mathbf{r},t) = e^{+\mathbf{r}^2}$ non è normalizzabile, pertanto non rappresenta nessuno stato fisico.)

L'interpretazione probabilistica è strettamente legata al principio d'indeterminazione discusso nel precedente capitolo. Infatti, la causalità (o il determinismo classico) è valida solo nei sistemi che rimangono indisturbati. Abbiamo visto che nelle esperienze che coinvolgono i sistemi atomici o sub-atomici c'è una perturbazione dovuta al processo di misura, che non può essere controllata dall'osservatore oltre un certo limite, essendo tale limite una proprietà fisica dei processi stessi. Il determinismo nel senso della Meccanica Classica non può essere valido in Meccanica Quantistica nei processi di misura.

In misure dei fenomeni macroscopici, al contrario, il disturbo causato dalla misura all'oggetto di misura è trascurabile. Dal punto di vista più generale, c'è da tenere presente tuttavia che il determinismo tradizionale ha - negli ultimi decenni - subito una notevole revisione anche nell'ambito della Meccanica Classica, collegata con i fenomeni nonlineari, *caos*, ecc.

Vice versa, l'evoluzione temporale di un sistema microscopico, lasciato indisturbato, è descritta (come vedremo) con determinismo assoluto da una equazione differenziale nel tempo.

Il *principio di sovrapposizione* afferma che se ψ_1 e ψ_2 sono due stati possibili di un sistema, un terzo stato descritto da

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{4.22}$$

dove c_1, c_2 sono due costanti complesse arbitrarie, è anche esso uno stato possibile.

Per consistenza il principio di sovrapposizione richiede che l'evoluzione temporale della funzione d'onda sia descritta da un'equazione lineare in ψ, i.e., del tipo

$$\mathcal{S}\psi = 0. \tag{4.23}$$

dove $\mathcal{S}$ è un operatore lineare, i.e., un operatore tale che

$$\mathcal{S}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\mathcal{S}\psi_1 + c_2\mathcal{S}\psi_2. \tag{4.24}$$

La forma esplicita dell'operatore $\mathcal{S}$ sarà discussa in seguito.

La descrizione dello stato quantistico in termini di funzione d'onda introduce una certa analogia con quella della dinamica di onde classiche, e per questa ragione è

stata usata in passato una denominazione di "meccanica ondulatoria". Tuttavia, è importante capire che ci sono delle differenze essenziali tra la dinamica delle onde classiche e quella dello stato quantistico. Per esempio, in Meccanica Quantistica la funzione d'onda ψ e un'altra funzione d'onda $c\psi$ ($c \neq 0$) rappresentano lo stesso stato, come abbiamo già accennato, mentre due funzioni che differiscono di un fattore moltiplicativo rapprentano due onde classiche di diverse ampiezze, perciò di diverse energie, ecc., fisicamente distinguibili. L'interpretazione del principio di sovrapposizione appena introdotto richiede anche esso concetti drasticamente nuovi rispetto alla meccanica classica.

Per spiegare meglio quest'ultimo punto, consideriamo due stati (quantistici) A e B. D'ora in poi, tranne quando l'uso della parola può introdurre un'ambiguità o un malinteso, useremo semplicemente la parola "stato" al posto di "stato quantistico." Siano A e B tale che la misura di una determinata quantità fisica (O) dà con certezza (i.e., con probabilità 1) il risultato a nello stato A, e con certezza il risultato b nello stato B. Ora secondo il principio di sovrapposizione esisterà uno stato fisico descritto da

$$\psi_C = c_A \psi_A + c_B \psi_B, \tag{4.25}$$

dove ψ_A e ψ_B sono le funzioni d'onda degli stati A e B; c_A, c_B sono due numeri complessi arbitrari. Le proprietà fisiche dello stato C saranno in qualche modo intermedie tra quelle dello stato A e quelle dello stato B. Qual'"e il risultato di una misura della stessa quantità O nello stato C? Secondo la regola della Meccanica Quantistica il risultato della misura non potrà mai essere diverso da a oppure da b. Più quantitativamente la Meccanica Quantistica predice che le probabilità per ottenere i risultati a e b sono rispettivamente

$$\mathcal{P}_a = \frac{|c_A|^2}{|c_A|^2 + |c_B|^2}; \quad \mathcal{P}_b = \frac{|c_B|^2}{|c_A|^2 + |c_B|^2}, \tag{4.26}$$

e zero per tutti gli altri possibili valori di O. *In altri termini, il carattere intermedio dello stato C si manifesta nelle probabilità di ottenere un determinato risultato in un'osservazione, e non nei risultati stessi della misura (Dirac).* Queste "regole" della nuova meccanica saranno formulate nella successive sezioni.

Osservazioni

- Secondo quanto detto sopra le funzioni d'onda ψ e $e^{i\alpha}\psi$ (con α reale), rappresentano lo stesso stato. Ma ovviamente $\psi_A = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ e $\psi_B = c_1\psi_1 + c_2\, e^{i\alpha}\psi_2$ sono due stati diversi (per $c_1\, c_2 \neq 0$).

- Per due sistemi A e B non-interagenti tra di loro e scorrelati la funzione d'onda si fattorizza:
$$\psi_{A,B} = \psi_A \, \psi_B. \tag{4.27}$$
Si noti che in presenza di particelle identiche, la funzione d'onda di molti corpi deve avere una certa proprietà di simmetria per scambi di queste particelle, e questo introduce una correlazione anche tra particelle non-interagenti. Questo aspetto peculiare della Meccanica Quantistica, di fondamentale importanza nella fisica dei molti corpi, sarà discusso nel Capitolo 14.

4.3. Operatori, autovalori e autostati, operatori Hermitiani, risultati di un'osservazione

Abbiamo visto sopra che in Meccanica Quantistica lo stato di un dato sistema è descritto da una funzione complessa - funzione d'onda, $\psi(\{q\}, t)$, anziché dai valori delle variabili canoniche $\{q(t), p(t)\}$ come in meccanica classica. Il principio di sovrapposizione significa che l'insieme degli stati ammissibili forma uno spazio lineare di funzioni d'onda, $\mathcal{H}$. Le precise proprietà richieste a tale spazio saranno discusse nel Capitolo 6.

Una descrizione così diversa dello stato in Meccanica Quantistica richiede di conseguenza una riformulazione della descrizione delle variabili dinamiche. Ricordiamo che in Meccanica Classica una variabile dinamica è semplicemente descritta come funzione $f(\{q\}, \{p\})$ delle variabili canoniche. Ad ogni variabile dinamica f, infatti, si associa un *operatore lineare* $\hat{f}$, che agisce nello spazio $\mathcal{H}$ delle funzioni d'onda. Un operatore lineare $\hat{f}$ soddisfa per definizione,
$$\hat{f}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{f}\psi_1 + c_2\hat{f}\psi_2, \tag{4.28}$$
dove $c_1\, c_2$ sono costanti complesse arbitrarie.

(Esempi: per una particella in tre dimensioni la funzione d'onda ha la forma $\psi(\mathbf{r}, t)$; gli operatori differenziali $\frac{\partial}{\partial t}$, $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial z}$, .. $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, sono tutti operatori lineari; l'operatore $\psi \to U(\mathbf{r})\psi$ è lineare mentre $\hat{Q}\psi = \psi^2$ è *non* lineare.)

Lo stato in cui una variabile dinamica $\hat{f}$ assume con certezza il valore f_n è definito dalla condizione,
$$\hat{f}\psi_n = f_n\psi_n. \tag{4.29}$$

Lo stato ψ_n è chiamato *autostato* o *autofunzione* dell'operatore $\hat{f}$ con (associato a) *autovalore*, f_n. n può assumere solo valori discreti, solo valori continui, o ambedue, secondo il sistema e secondo la variabile. Il risultato di un'osservazione della quantità f è uno degli autovalori di $\hat{f}$. L'insieme degli autovalori forma lo *spettro* dell'operatore $\hat{f}$.

Supponiamo che ciascuna delle autofunzioni sia normalizzata:

$$\int dq\, |\psi_n|^2 = 1. \tag{4.30}$$

Uno stato generico (in cui la misura di $\hat{f}$ dà uno dei autovalori) sarà descritto da una sovrapposizione (una combinazione lineare):

$$\psi = \sum_n a_n \psi_n. \tag{4.31}$$

Una funzione d'onda qualsiasi può essere *sviluppata* in termini delle autofunzioni di $\hat{f}$.

In generale un insieme di funzioni $\{\psi_n\}$, in termini delle quali una funzione qualsiasi può essere sviluppata come in (4.31), è detto formare un *insieme completo* di funzioni. (cfr. Analisi Fourier.)

Supponiamo di fare un'osservazione per misurare f nello stato ψ di (4.31). Con quale probabilità si otterà un particolare risultato, f_n? Questa probabilità, P_n, dipenderà dai coefficienti $\{a_n\}$ (i.e., dallo stato), sarà non negativa $P_n \geq 0$ per qualsiasi n, e $P_m = \delta_{m,n}$ per $\psi = \psi_n$ ($a_m = \delta_{m,n}$). Ricordiamo qui la definizione di δ di Kronecker: $\delta_{m,n} = 1$ se $m = n$; $\delta_{m,n} = 0$ se $m \neq n$. Per semplicità della presentazione, supporremo, per il momento, che tutti gli autovalori siano discreti, pertanto essi possono essere numerati con un numero intero positivo, n.

Il postulato fondamentale della Meccanica Quantistica (che soddisfa tutte le condizioni richieste) è che questa probabilità è data da:

$$\mathbf{P_n = |a_n|^2}. \tag{4.32}$$

La probabilità totale deve essere 1:

$$1 = \sum_n P_n = \sum_n |a_n|^2. \tag{4.33}$$

Sostituendo (4.31) nell'equazione di normalizzazione di ψ, e tenendo conto della (4.33) si arriva a concludere che

$$\int dq\, \psi_n^* \psi_m = \delta_{m,n}, \tag{4.34}$$

i.e., $\{\psi_n\}$ forma un sistema completo e ortonormale.

L'uso di quest'ultimo ci permette di calcolare i coefficienti di sviluppo (4.31). Data la funzione d'onda e dato l'insieme $\{\psi_n\}$, l'ennesimo coefficiente è

$$a_n = \int dq\, \psi_n^*(q)\psi(q). \tag{4.35}$$

Avendo le probabilità P_n, si può ottenere il *valor medio* di un operatore in uno stato qualsiasi:

$$\bar{f} \equiv \langle f\rangle_\psi = \sum_n P_n f_n = \sum_n |a_n|^2 f_n. \tag{4.36}$$

Equivalentemente, con l'aiuto di (4.34), si può scrivere

$$\langle f\rangle_\psi = \int dq\, \psi^*(q)\hat{f}\psi(q) \equiv \langle\psi|\hat{f}|\psi\rangle, \tag{4.37}$$

dove abbiamo introdotto la notazione di Dirac. Per il momento l'ultimo membro di questa equazione può essere considerato semplicemente come una notazione compatta. Se la misura sperimentale di f viene ripetuta molte volte nello stato ψ, il risultato medio deve coincidere con l'espressione di cui sopra.

Abbiamo associato ad ogni variabile dinamica un operatore lineare. Un operatore lineare qualsiasi, tuttavia, non può rappresentare una variabile dinamica. Un operatore, per poter rappresentare una quantità fisica f, deve essere tale che i suoi autovalori f_n (i.e., possibili risultati sperimentali) e di conseguenza il suo valor medio $\bar{f}$, siano tutti reali, in qualsiasi stato. Ne segue che deve valere la relazione

$$\int dq\, \psi^* f\psi = (\int dq\, \psi^* f\psi)^* = \int dq\, (f\psi)^*\psi = \int dq(f^*\psi^*)\psi. \tag{4.38}$$

(Per evitare un inutile affollamento tipografico, indicheremo d'ora in poi l'operatore $\hat{f}$ semplicemente come f. Il simbolo $*$ rappresenta il coniugato complesso di un numero complesso, di una funzione d'onda, o di un operatore.)

Definiamo ora l'operatore *trasposto* f^T con

$$\int dq\, \phi(f^T\psi) = \int dq\, (f\phi)\psi, \tag{4.39}$$

per ogni ϕ, ψ, e inoltre il *coniugato Hermitiano* di un operatore con

$$f^\dagger \equiv (f^T)^* = (f^*)^T. \tag{4.40}$$

Allora l'ultimo membro di (4.38) può essere riscritto come

$$= \int dq\, \psi^* f^\dagger\psi, \tag{4.41}$$

e poiché (4.38) deve essere valido per uno stato qualsiasi, si arriva alla conclusione che

$$f^{\dagger} = f, \tag{4.42}$$

vale a dire *una variabile dinamica in Meccanica Quantistica è descritta da un operatore lineare e Hermitiano.*

(Esempi: l'operatore x, y, x^2, $i\partial/\partial x$, $i\partial/\partial t$ ecc., sono Hermitiani; $\partial/\partial x$ non è Hermitiano.)

Dimostriamo ora un

Teorema 1 *Gli autostati corrispondenti ad autovalori diversi sono ortogonali.*

Dall'eq.(4.29) segue

$$\int dq\, \psi_m^* f \psi_n = f_n \int dq\, \psi_m^* \psi_n; \tag{4.43}$$

e scambiando n e m si ottiene anche

$$\int dq\, \psi_n^* f \psi_m = f_m \int dq\, \psi_n^* \psi_m. \tag{4.44}$$

Prendendo la combinazione, (4.43) - (4.44)*, si trova

$$(f_n - f_m) \int dq\, \psi_m^* \psi_n = \int dq\, \psi_m^* (f - f^{\dagger}) \psi_n = 0, \tag{4.45}$$

da cui

$$\int dq\, \psi_m^* \psi_n = 0, \quad \text{se} \quad f_n \neq f_m. \tag{4.46}$$

♠

Il prodotto di due operatori è definito da

$$fg\psi \equiv f(g\psi). \tag{4.47}$$

In generale gli operatori fg e gf sono diversi. Il *commutatore* tra due operatori f e g è definifto da

$$[f, g] \equiv fg - gf. \tag{4.48}$$

Se $[f, g] = 0$, i due operatori *commutano*.

Nella discussione delle osservabili gioca un ruolo importante il seguente

Teorema 2 *Se due operatori f e g commutano, i.e., $[f,g]=0$, si può scegliere ortonormali e completi $\{\psi_n\}$ di modo che*

$$f\psi_n = f_n\psi_n; \quad g\psi_n = g_n\psi_n : \tag{4.49}$$

di modo che ogni $\{\psi_n\}$ sia autostato simultaneamente sia di f sia di g.

Supponiamo che ψ_n sia un autostato di g con autovalore g_n,

$$g\psi_n = g_n\psi_n. \tag{4.50}$$

Dall'ipotesi che i due operatori commutano segue che

$$g(f\psi_n) = g_n(f\psi_n) : \tag{4.51}$$

lo stato $f\psi_n$ è anche esso autostato di g con lo stesso autovalore. Poiché in generale ψ_n e $f\psi_n$ sono due stati diversi, e poiché gli stati $f^2\psi_n$, ecc. hanno la stessa proprietà, ci saranno un certo numero di stati ψ_n^i, $i=1,2,\ldots r$, tutti appartenenti al sottospazio di autostati con lo stesso autovalore g_n. Senza perdere la generalità si può scegliere una base ortonormale di tali autofunzioni $\{\psi_n^i\}$ (e.g., con la procedura di Schmidt.)

L'operatore f agisce nel sottospazio come

$$f\psi_n^i = \sum_j F_{ji}\psi_n^j. \tag{4.52}$$

Sopprimendo l'indice n d'ora in poi, si ha

$$F_{ji} = \int dq\, \psi^{j*} f \psi^i \tag{4.53}$$

dove abbiamo usato l'ortonormalità di $\{\psi^i\}$. Essendo f Hermitiano tale *elemento di matrice* è uguale a:

$$\int dq\, \psi^{j*} f^\dagger \psi^i = \int dq\, (f^* \psi^{j*})\psi^i = (\int dq\, \psi^{i*} f \psi^j)^* = F_{ij}^*, \tag{4.54}$$

i.e., $\mathbf{F}^\dagger = \mathbf{F}$: $\mathbf{F}$ è una matrice Hermitiana. Una matrice Hermitiana è definita dalla proprietà $\mathbf{F}^\dagger \equiv (\mathbf{F}^T)^* = \mathbf{F}$.

Secondo un noto teorema una matrice Hermitiana può essere diagonalizzata con una trasformazione unitaria,

$$U\mathbf{F}U^\dagger = \tilde{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & \cdots \\ 0 & f_2 & \ldots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ 0 & 0 & \ldots \end{pmatrix}, \tag{4.55}$$

$$U^\dagger U = UU^\dagger = \mathbf{1}. \tag{4.56}$$

Questa diagonalizzazione corrisponde ad un cambiamento di base,

$$\psi^i = U^T_{ij}\phi^j, \quad \phi^i = ((U^{-1})^T)_{ij}\psi^j = ((U^\dagger)^T)_{ij}\psi^j. \tag{4.57}$$

In questa base, si trova

$$\begin{aligned} f\phi^i &= ((U^\dagger)^T)_{ij} f\psi^j = (U^{\dagger T})_{ij} F_{kj}\psi^k = ((U^\dagger)^T)_{ij} F_{kj} U_{lk}\phi^l \\ &= (UFU^\dagger)_{li}\phi^l = f_i\phi^i; \end{aligned} \tag{4.58}$$

e anche $g\phi^i = g_n\phi_i$. ♠

In altre parole, se $[f, g] = 0$, i due operatori corrispondono a due quantità fisiche di cui valori possono essere simultaneamente precisati: sono simultaneamente osservabili con arbitraria precisione e non sono condizionate dalle relazioni d'indeterminazione. Generalizzando questa discussione si arriva al concetto di *osservabili massimali*, i.e., un insieme massimale di tutte le variabili dinamiche $\{O_i\}$ con operatori corrispondenti che commutano tra di loro. Gli autovalori di tale osservabili massimali forniscono una caratterizzazione completa di uno stato quantistico. È importante tenere presente tuttavia che la scelta di tale insieme massimale di osservabili non è in generale univoca.

Vice versa, la relazione di Heisenberg si riferisce, appunto, alle coppies di variabili dinamiche che non commutano e in particolare a coppie canoniche delle variabili (vedi Sez. 4.7.).

4.4. Equazione di Schrödinger

L'evoluzione temporale di stati quantistici, come abbiamo già visto, deve essere descritta da un'equazione lineare, del tipo $\mathcal{S}\psi = 0$. Supponiamo che essa sia un'equazione differenziale del primo ordine nel tempo

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(q,t) = H\psi(q,t), \tag{4.59}$$

con qualche operatore H. Il fatto che H sia l'operatore corrispondente all'Hamiltoniana classica segue da un'argomentazione *euristica* che presentiamo ora.

Consideriamo un'onda piana

$$\psi_0 = \text{cost}.e^{-i(\omega t - \tau x)}, \tag{4.60}$$

rappresentante una luce monocromatica con polarizzazione fissa. Applicando $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ su ψ_0 si ha

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_0 = \hbar\omega\psi_0 = h\nu\psi_0 \quad (\omega = 2\pi\nu). \tag{4.61}$$

Ma sappiamo che per una luce monocromatica $h\nu$ è la sua energia, $h\nu = E$,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_0 = E\psi_0 : \tag{4.62}$$

i.e., *l'autovalore di H è l'energia.* D'altra parte, la relazione di de Broglie rivela che

$$\tau = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}, \tag{4.63}$$

di conseguenza

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\psi_0 = p\,\psi_0. \tag{4.64}$$

Questa relazione suggerisce che $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ è l'operatore che rappresenta l'impulso. Inoltre, tra l'autovalore di energia $E = h\nu$ e quello dell'impulso $p = h/\lambda$ esiste una nota relazione $E = pc$. Quest'ultimo non è altro che la relazine cinematica (relativistica) tra l'energia e l'impulso di una particella libera e senza massa (fotone!).

Queste osservazioni suggeriscono che i) l'operatore H che appare nel secondo membro di (4.59) è l'operatore che rappresenta l'energia, i.e., l'Hamiltoniana (quantistica). Nel costruire l'Hamiltoniana al,posto dell'impulso si dovrà usare l'operatore $p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, o in tre dimensioni,

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla. \tag{4.65}$$

Arriviamo così all'**equazione di Schrödinger**

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\psi(q,t) = \hat{H}(\hat{q},\hat{p})\psi(q,t); \tag{4.66}$$

dove

$$\hat{H}(\hat{q},\hat{p}) = H_{cl}(q,p)|_{\hat{q}=q;\,\hat{p}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial q}}, \tag{4.67}$$

equazione fondamentale della Meccanica Quantistica; essa sostituisce l'equazione di Newton nella meccanica classica.

L'argomentazione euristica presentata sopra per arrivare all'eq.(4.66) non è che uno dei modi per vedere la sua ragionevolezza, e in nessun modo la giustifica né dimostra la sua unicità. L'aspetto non "usuale" che essa sembra avere rispetto all'equazione di Newton, tuttavia, riflette semplicemente il fatto che la nostra intuizione è maggiormente basata sull'esperienza macroscopica (la sensazione che il

moto di una particella abbia una traiettoria ben marcata, ecc.), intuizione che si è rivelata decisamente inadeguata se viene applicata al mondo atomico senza dovuta precauzione. All'ultimo esame, la giustificazione finale dell'eq.(4.66) sta nelle innumerevoli conferme sperimentali della Meccanica Quantistica basata ad essa, ed è perciò puramente empirica, come del resto lo è anche per l'equazione di Newton.

La correttezza dell'equazione di Schrödinger si può vedere comunque anche dal fatto che essa ha il limite classico corretto (vedi dopo).

Esempi:

- Per una particella in tre dimensione,

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad \mathbf{p} = -i\hbar\nabla \tag{4.68}$$

  ed è Hermitiano.

- $$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + g\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} \tag{4.69}$$

  non è Hermitiano, pertanto non è accettabile.

- $$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + (g/2)(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{r}) \tag{4.70}$$

  è invece Hermitiano ed è accettabile come operatore quantistico.

Quest'ultimo esempio mette in chiara luce il problema di "operator-ordering", una sorta di ambiguità nel trovare l'operatore Hamiltoniano, data l'Hamiltoniana classica di un sistema.

Consideriamo ora i sistemi per i quali

$$H = H(\hat{q}, \hat{p}; \not{t}) : \tag{4.71}$$

l'Hamiltoniana è indipendente dal tempo. L'equazione agli autovalori per H,

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \tag{4.72}$$

è chiamata anche essa *equazione di Schrödinger*, o equazione di Schrödinger tempo-indipendente; E_n sono autovalori di energia. Ora,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}E_n &= \frac{d}{dt}\int dq\, \psi_n^* E_n \psi_n = \frac{d}{dt}\int dq\, \psi_n^* H\psi_n \\ &= \frac{1}{i\hbar}\int dq\, \psi_n^*[H, H]\psi_n = 0, \end{aligned} \tag{4.73}$$

perciò

$$E_n = \text{cost.} \tag{4.74}$$

Gli autovalori di energia di un'Hamiltoniana tempo-indipendente sono costanti del moto, di cui il nome *stati stazionari* per autostati corrispondenti.

La funzione d'onda di uno stato stazionario *dipende* dal tempo, ma in modo semplice. Risolvendo l'eq. di Schrödinger, (4.66), si ha in questi casi

$$\psi_n(t) = e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n(0), \tag{4.75}$$

dove $\psi_n(0)$ è la funzione d'onda all'istante $t = 0$. È possibile esprimere la soluzione generale della eq. (4.66) per uno stato generico ψ, non necessariamente autostato di H. Sviluppando ψ all'istante $t = 0$ in termini di autostati $\{\psi_n\}$,

$$\psi(0) = \sum_n a_n \psi_n(0), \tag{4.76}$$

troviamo la soluzione dell'equazione di Schrödinger come

$$\psi(t) = \sum_n a_n e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n(0). \tag{4.77}$$

Più in generale, la dipendenza temporale del *valor medio* di un operatore O in uno stato ψ,

$$\langle O \rangle_\psi \equiv \langle \psi | O | \psi \rangle \equiv \int dq\, \psi^* O \psi, \tag{4.78}$$

è data da:

$$\frac{d}{dt}\langle O \rangle_\psi = \langle \psi | (\frac{\partial}{\partial t} O + \frac{1}{i\hbar}[O, H]) | \psi \rangle. \tag{4.79}$$

Segue dunque che se $(\partial/\partial t)O = 0$, e se l'operatore commuta con H, allora

$$\frac{d}{dt}\langle O \rangle_\psi = 0. \tag{4.80}$$

In questo caso l'operatore O si dice *conservato*. È interessante notare la somiglianza dell'eq.(4.79) con l'equazione che descrive la dipendenza temporale di una variabile nella Meccanica Classica, in termini di parentesi di Poisson.

Esercizio: Verificare l'eq.(4.73), l'eq.(4.77) e l'eq.(4.79).

4.5. Spettro continuo; la funzione delta di Dirac; autostati di posizione

Finora gli autovalori di operatori sono stati assunti discreti. In Meccanica Quantistica, certi operatori prendono autovalori continui (per es., l'operatore della posizione, $\mathbf{r}$, l'energia per l'elettrone non legato, ecc.). L'equazione agli autovalori prende la forma

$$\hat{f}\psi_f(q) = f\psi_f(q) \tag{4.81}$$

dove ora f prende valori continui. (cfr. (4.29)) Una funzione generica può essere sviluppato in termini di autostati ψ_f

$$\psi(q) = \int df\, a(f)\psi_f(q) \tag{4.82}$$

(cfr. (4.31)). La probabilità di trovare il risultato tra f e $f + df$ nello stato ψ è

$$dP = |a(f)|^2 df. \tag{4.83}$$

(cfr. (4.32)). Poiché la probabilità totale è uno,

$$\int df\, |a(f)|^2 = 1; \tag{4.84}$$

mentre la condizione di normalizzazione della funzione d'onda è

$$\int dq\, \psi(q)^*\psi(q) = 1. \tag{4.85}$$

La relazione di "ortonormalità" degli autostati è più sottile nel caso di spettro continuo. Sostituendo il coniugato complesso di (4.82) nell'eq.(4.85) si trova

$$1 = \int df\, a(f)^*[\int dq\, \psi_f^*(q)\psi(q)], \tag{4.86}$$

da cui (cfr. (4.84))

$$\int dq\, \psi_f^*(q)\psi(q) = a(f), \tag{4.87}$$

che è analogo dell'eq.(4.35). Un'ulteriore sostituzione dell'eq.(4.82) in (4.87) da luogo ad una relazione di consistenza:

$$a(f) = \int df' a(f')[\int dq\, \psi_f^*(q)\psi_f\, (q)]. \tag{4.88}$$

Nel caso di autovalori discreti, la relazione di ortonormalizzazione (4.46) segue da una analoga equazione. Perché l'eq.(4.88) sia valida per qualsiasi $a(f)$, l'espressione

dentro la parentesi quadrata deve essere identicamente nullo per $f \neq f'$. D'altra parte l'integrale su f' deve ridare $\int df' a(f')[\ldots] = a(f)$: è evidente che $[\ldots]$ non può essere una funzione nel senso normale. Tale *funzione generalizzata* o *distribuzione* è stata introdotta da Dirac e si chiama funzione $\delta(x)$ di Dirac.

Definizione

$$\delta(x) = 0; \quad x \neq 0; \quad \delta(0) = \infty; \tag{4.89}$$

e

$$\int_a^b dx\, \delta(x) g(x) = \begin{cases} g(0), & \text{if } a < 0 < b; \\ 0, & \text{altrimenti,} \end{cases} \tag{4.90}$$

per una funzione qualsiasi $g(x)$ continua a $x = 0$. ♠

Segue dalla definizione

$$\int_a^b dx\, \delta(x-c) g(x) = \begin{cases} g(c), & \text{if } a < c < b; \\ 0, & \text{altrimenti.} \end{cases} \tag{4.91}$$

Alcune tra le più importanti proprietà della funzione delta sono:

$$\begin{aligned}
\delta(-x) &= \delta(x); \\
\delta(ax) &= \frac{1}{|a|}\delta(x); \\
f(x)\delta(x-y) &= f(y)\delta(x-y); \\
x\delta(x) &= 0; \\
\frac{d}{dx}\theta(x) &= \delta(x); \quad \theta(x) = \begin{cases} 1, & \text{se } x \geq 0\ ; \\ 0, & \text{se } x < 0; \end{cases} \\
\delta(f(x)) &= \sum_{i=1}^{r} \frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x - x_i), \quad f(x_i) = 0,\ i = 1, 2, \ldots r.
\end{aligned} \tag{4.92}$$

La funzione delta può essere definita come limite di una funzione:

- per esempio,

$$\delta(x) \equiv \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\sqrt{\pi}\epsilon} e^{-x^2/\epsilon^2}; \tag{4.93}$$

- oppure

$$\delta(x) \equiv \lim_{L \to \infty} \frac{\sin(Lx)}{\pi x}, \tag{4.94}$$

dove si tiene presente che le operazioni di limite vanno fatte fuori l'integrazione.

Dimostrazione di (4.94):

$$\begin{aligned}
\lim_{L\to\infty} \int dx \, \frac{\sin(Lx)}{\pi x} f(x) &\simeq \lim_{L\to\infty} \int dx \, \frac{\sin(Lx)}{\pi x} (f(0) + x f'(0) + \ldots) \\
&= \lim_{L\to\infty} [f(0) \int dx \, \frac{\sin(Lx)}{\pi x} + O(\frac{1}{L})] \\
&= \frac{f(0)}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dz \, \frac{\sin z}{z} = f(0),
\end{aligned} \tag{4.95}$$

dove l'ultima integrazione può essere fatta con il metodo di integrale nel piano complesso. ♠

In termini di funzione $\delta(x)$, la relazione di "ortonormalità" nel caso di autovalori continui dunque prende la seguente forma:

$$\int dq \, \psi_f^*(q) \psi_{f'}(q) = \delta(f - f'). \tag{4.96}$$

(cfr. (4.34) nel caso di autovalori discreti.)

Esistono relazioni, in certo senso duali alle relazioni di ortonormalità. Sostituendo (4.87) in (4.82) troviamo infatti

$$\psi(q) = \int dq' \, \psi(q') \, [\int df \, \psi_f^*(q') \psi_f(q)]; \tag{4.97}$$

la consistenza richiede allora che sia valida la seguente relazione

$$\int df \, \psi_f(q) \psi_f^*(q') = \delta(q - q') \tag{4.98}$$

(chiamata *relazione di completezza*). Il secondo membro è simbolico: per una particella in tre dimensione, $q \to \mathbf{r}$, per esempio

$$\delta(q - q') \to \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z'). \tag{4.99}$$

Analogamente per autovalori discreti troviamo

$$\sum_n \psi_n(q) \psi_n^*(q') = \delta(q - q'). \tag{4.100}$$

Infine, per un operatore che possiede sia autovalori discreti (detti propri) che autovalori continui (detti impropri) vale la relazione di completezza,

$$\sum_n \psi_n(q) \psi_n^*(q') + \int df \, \psi_f(q) \psi_f^*(q') = \delta(q - q'). \tag{4.101}$$

Gli autostati di posizione sono dati in termini di funzione delta. In una dimensione,

$$\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0), \tag{4.102}$$

rappresenta una particella localizzata a x_0 (questo è ovvio intuitivamente), e soddisfa $x\psi_{x_0}(x) = x_0\psi_{x_0}(x)$ grazie alla proprietà della funzione delta. L'insieme di autostati $\psi_{x_0}(x)$ soddisfano le relazioni (4.96) e (4.99), come si verifica facilmente facendo uso di (4.92).

Un'importante applicazione della funzione delta è il seguente integrale,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{ix(k-k\ )} = 2\pi\, \delta(k - k'), \tag{4.103}$$

e analogamente in tre dimensioni

$$\int d\mathbf{r}\, e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}\ )\cdot\mathbf{r}} = (2\pi)^3\delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \tag{4.104}$$

Sfruttando questi risultati si può dimostrare la formula inversa delle trasformazioni di Fourier: se

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{-ikx}\tilde{F}(k), \tag{4.105}$$

la trasformata di Fourier di $F(x)$, $\tilde{F}(k)$, è data da:

$$\tilde{F}(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{ikx}F(x). \tag{4.106}$$

4.6. Operatore e autostati di impulso

Abbiamo visto sopra che l'operatore di impulso è

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla. \tag{4.107}$$

Dimostriamo ora una relazione (omettendo il simbolo "cappello")

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{r_0}, \mathbf{p}) = e^{\frac{i\quad}{\hbar\quad}} H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{\frac{\quad i\quad}{\hbar\quad}}, \tag{4.108}$$

per un operatore qualsiasi.

Dimostrazione: È sufficiente considerare il caso di una dimensione: calcoliamo

$$G(x, \alpha) \equiv e^{\frac{ip\alpha}{\hbar}} F(x) e^{-\frac{ip\alpha}{\hbar}}; \quad p \equiv -i\hbar\frac{d}{dx}. \tag{4.109}$$

$G(x,0) = F(x)$ ovviamente. La prima derivata rispetto ad α a $\alpha = 0$ è

$$\frac{d}{d\alpha} G(x,\alpha)|_{\alpha=0} = e^{\frac{ip\alpha}{\hbar}} [ip/\hbar, F(x)] e^{-\frac{ip\alpha}{\hbar}}|_{\alpha=0} = F'(x), \tag{4.110}$$

dove è stato usato il commutatore,

$$[ip/\hbar, F(x)] = [\frac{d}{dx}, F(x)] = \frac{d}{dx} \cdot F(x) - F(x)\frac{d}{dx} = F'(x). \tag{4.111}$$

Analogamente si trova che

$$\frac{d^2}{d\alpha^2} G(x,\alpha)|_{\alpha=0} = F''(x), \tag{4.112}$$

ecc. Si ottiene così

$$G(x,\alpha) = \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} \frac{d^n}{d\alpha^n} G(x,\alpha)|_{\alpha=0} = \sum_n \frac{\alpha^n}{n!} \frac{d^n}{dx^n} F(x) = F(x+\alpha), \tag{4.113}$$

dove abbiamo usato la formula di Taylor due volte.

La formula (4.108) dimostra che l'operatore di impulso genera la *traslazione* della posizione. Applichiamo ora questa formula all'Hamiltoniana. Se l'Hamiltoniana è invariante per traslazione, i.e.,

$$H(\mathbf{r} + \mathbf{r_0}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \tag{4.114}$$

allora

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = e^{\frac{i \qquad}{\hbar}} H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{\frac{i \qquad}{\hbar}}. \tag{4.115}$$

Sviluppando il secondo membro in $\mathbf{r_0}$ al primo ordine, si ottiene

$$[p_i, H] = 0 : \tag{4.116}$$

cioè, se il sistema è invariante per traslazione l'impulso commuta con l'Hamiltoniana: esso è conservato (vedi (4.79)). Questo risultato generalizza un'analoga e ben nota relazione tra l'invarianza per traslazione e la conservazione dell'impulso in meccanica classica.

Autostati dell'impulso sono dati da:

$$\psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{\frac{i \quad 0}{\hbar}}, \tag{4.117}$$

dove $\mathbf{p}_0$ è un vettore numerico (i.e., non un operatore). Si può facilmente verificare che $\psi_{\mathbf{p}_0}$ soddisfa l'equazione agli autovalori,

$$\hat{\mathbf{p}} \psi_{\mathbf{p}_0} = \mathbf{p}_0 \psi_{\mathbf{p}_0}. \tag{4.118}$$

In generale, gli autovalori dell'impulso sono continui: la relazione di ortonormalità (con la particolare normalizzazione degli autostati (4.117)) è:

$$\int d\mathbf{r}\, \psi^*_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}}\,(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}'); \tag{4.119}$$

mentre la completezza di stati $\{\psi_{\mathbf{p}}\}$ si esprime come

$$\int d\mathbf{p}\, \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\psi^*_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}') = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{4.120}$$

Notiamo infine che le proprietà degli autostati dell'impulso e quelli della posizione sono in accordo con le relazioni di Heisenberg. Infatti, nello stato $\psi_{\mathbf{p}_0}$ l'impulso della particella è ben definito; in compenso la sua posizione è completamente indefinita, e come si vede da $|\psi_{\mathbf{p}_0}|^2 = \text{cost.}$. Vice versa, nell'autostato della posizione $\psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0)$, nel quale la posizione è perfettamente definita, l'impulso è del tutto indefinito, come risulta dallo sviluppo di Fourier,

$$\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}\ )/\hbar}\cdot a(\mathbf{p}); \quad a(\mathbf{p}) = 1. \tag{4.121}$$

Nota e Riflessione

Uno studente attento avrà notato che autostati che appartengono ad uno spettro continuo (autovalori continui) non sono normalizzabili. (Per esempio si paragoni (4.21) con (4.119).) Possono essere tali stati considerati "fisici" o comunque accettabili in Meccanica Quantistica, in vista dell'interpretazione di funzione d'onda, discussa in Sec.4.2.?

Dal punto di vista matematico, in Meccanica Quantistica si avrà in generale a che fare con uno spazio vettoriale (di funzioni d'onda) di infinita dimensione; le operazioni di somma, limite, ecc. vanno definite in modo consistente in tale spazio. Questo rende indispensabile considerare spazi *completi*, i.e., spazi che contengono, insieme ad ogni successione $\{\psi_N\}$, $N = 1, 2, \ldots,$ $\psi_N \in \mathcal{H}$, anche il suo limite $\lim_{N\to\infty}\psi_N$ come suo elemento. (Le proprietà di questi spazi - spazi di Hilbert - saranno discusse con più esattezza in Sec.6..) Gli autostati dell'impulso (in una dimensione) in certo senso possono essere considerati come limiti di una successione,

$$\psi_N = \text{cost.} e^{ikx} e^{-(x-x_0)^2/d^2N^2}, \quad N = 1, 2, 3, \ldots \tag{4.122}$$

di funzioni normalizzabili.

C'è una differenza evidente, dal punto di vista fisico, tra autostati di energia con autovalori discreti e quelli corrispondenti allo spettro continuo. I primi, avendo funzioni d'onda normalizzabili, descrivono infatti *stati legati*, i.e., stati in cui la particella è confinata in una regione finita dello spazio; la probabilità per trovare la particella si annulla a $|\mathbf{r}| \to \infty$. Vice versa, i secondi, con $|\psi|^2 \to$ cost. a $|\mathbf{r}| \to \infty$, descrivono stati di *scattering*.

Ovviamente i concetti come onda piana (con loro infinita estensione spaziale) o particella completamente localizzazta ad un punto spaziale, sono un'idealizzazione. Nessun sistema fisico ha realmente un'estensione infinita, per esempio. Nonostante ciò, è auspicabile, ed è il caso in molte teorie fisiche (la Meccanica Quantistica inclusa), che la *struttura matematica* di una teoria fisica sia tale che la descrizione di situazioni idealizzate sia naturalmente contenuta nella teoria stessa, spesso in modo particolarmente semplice e elegante.

4.7. Commutatori fondamentali della Meccanica Quantistica; Relazione di Heisenberg

Il commutatore fondamentale della Meccanica Quantistica è quella tra l'operatore di posizione e quello d'impulso:

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar; \tag{4.123}$$

tutti gli altri commutatori tra x, y, z, p_x, p_y, p_z sono nulli. In realtà la stessa regola di commutazione è valida per ogni *coppia canonica* delle variabili,

$$[q, p] = i\hbar. \tag{4.124}$$

Inoltre, i commutatori in Meccanica Quantistica soddisfano l'identità di Jacobi,

$$[f, [g, h]] + [g, [h, f]] + [h, [f, g]] = 0 \tag{4.125}$$

(cfr. vedi 2.2..)

La somiglianza tra queste relazioni e quelle soddisfatte da parentesi di Poisson in Meccanica Classica, non è casuale. Dal punto di vista formale, infatti, la Meccanica Quantistica può essere vista come una deformazione,

$$\{f, g\} \to \frac{1}{i\hbar}[f, g], \tag{4.126}$$

applicata alla Meccanica Classica, espressa in termini di parentesi di Poisson.

È opportuno concludere questo capitolo con la discussione del principio d'indeterminazione di Heisenberg, con cui esso è stato aperto. Dimostreremo infatti che, per una qualsiasi coppia di operatori hermitiani Q, P che soddisfano

$$[Q, P] = i\hbar, \tag{4.127}$$

è valida la relazione di Heisenberg. Consideriamo un operatore

$$A = Q - Q_0 + i\alpha(P - P_0), \tag{4.128}$$

dove α è un numero reale, e

$$Q_0 = \langle Q \rangle = \langle \psi | Q | \psi \rangle; \quad P_0 = \langle P \rangle = \langle \psi | P | \psi \rangle, \tag{4.129}$$

sono i valor medii dei due operatori nello stato ψ. Ora

$$\langle \psi | A^{\dagger} A | \psi \rangle = \int dx \, \psi^* A^{\dagger} A \psi = \int dx \, |A\psi|^2 \geq 0, \tag{4.130}$$

per qualsiasi operatore A. Per A di (4.128), si trova (con l'uso di (4.127))

$$\langle (Q - Q_0)^2 \rangle - \alpha\hbar + \alpha^2 \langle (P - P_0)^2 \rangle \geq 0, \tag{4.131}$$

una disuguaglianza valida per qualsiasi valore di α. Un'espressione quadratica in una variabile reale è positiva-semidefinita, quando il suo descriminante è negativo o zero:

$$\hbar^2 - 4(\Delta Q)^2 \cdot (\Delta P)^2 \leq 0; \tag{4.132}$$

i.e.,

$$\Delta Q \cdot \Delta P \geq \frac{\hbar}{2}, \tag{4.133}$$

dove $\Delta Q \equiv \sqrt{\langle (Q - Q_0)^2 \rangle}$ è la misura di indeterminazone di Q (analogamente per ΔP). ♠

4.8. Problemi

1. Si dimostri che:

a) $(f^{\dagger})^{\dagger} = f$;

b) $(fg)^\dagger = g^\dagger f^\dagger$;

c) $[f, gh] = g[f, h] + [f, g]h, \quad [fg, h] = f[g, h] + [f, h]g$;

d) x è un operatore hermitiano;

e) $-i\frac{\partial}{\partial x}$ è un operatore hermitiano;

f) Se f e g sono hermitiani, lo sono anche $fg + gf$ e $i[f, g]$;

g) Le seguenti matrici sono hermitiane:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mentre $\sigma_1\sigma_2$ è antihermitiana.

h) Per tre operatori qualsiasi $\hat{f}$, $\hat{g}$, $\hat{h}$ vale l'identità di Jacobi:

$$[[\hat{f}, \hat{g}], \hat{h}] + [[\hat{g}, \hat{h}], \hat{f}] + [[\hat{h}, \hat{f}], \hat{g}] = 0$$

i) Si ricavi il passaggio dalle parentesi di Poisson classiche a quelle quantistiche (commutatori tra operatori) assumendo che le loro proprietà siano le stesse. Si usi in particolare la proprietà:

$$\{f, gh\} = g\{f, h\} + \{f, g\}h$$

e si assuma che la parentesi di Poisson quantistica di grandezze hermitiane sia hermitiana e che le dimensioni fisiche delle parentesi di Poisson siano le stesse nel caso classico e in quello quantistico.

j) Se A è un operatore qualsiasi $A^\dagger A$ ha autovalori non negativi.

2. Verificare le proprietà della funzione $\delta(x)$, (4.92).

3. Si trovino le espressioni esplicite dei seguenti operatori:

$$\left(\frac{d}{dx} + x\right)^2 \quad ; \quad \left(\frac{d}{dx} + \frac{1}{x}\right)^3 \quad ; \quad \left(x\frac{d}{dx}\right)^2$$

$$\left(\frac{d}{dx}x\right)^2 \quad ; \quad [i\hbar\nabla + \vec{A}(\vec{r})]^2 \quad ; \quad (L - M)(L + M)$$

4. Si trovino le regole di commutazione dei seguenti operatori:

$$x, \frac{d}{dx} \qquad ; \qquad i\hbar\nabla, \vec{A}(\vec{r}) \qquad ; \qquad \frac{\partial}{\partial\varphi}, f(r,\theta,\varphi)$$

5. Si trovi l'hermitiano coniugato degli operatori:

$$\frac{\partial}{\partial x} \qquad ; \qquad \frac{\partial^n}{\partial x^n}$$

6. Dati due operatori L ed M che soddisfano $[L, M] = 1$ si calcolino:

$$[L, M^2] \qquad ; \qquad [f(L), M].$$

7. Dati due operatori A e B che non commutano, con A invertibile, provare che:

a) $A^{-1}B^2A = (A^{-1}BA)^2$;

b) $A^{-1}B^nA = (A^{-1}BA)^n$;

c) $A^{-1}f(B)A = f(A^{-1}BA)$.

8. Siano c un numero e ζ un parametro. Dimostrare che:

$$[A, B] = c \quad \text{implica} \quad e^{\zeta A}Be^{-\zeta A} = B + C\zeta$$

9. Trovare le autofunzioni e gli autovalori dei seguenti operatori:

$$\frac{d}{dx} \qquad ; \qquad i\frac{d}{dx} \qquad ; \qquad x + \frac{d}{dx} \qquad ; \qquad \frac{d}{d\varphi} \qquad ; \qquad \sin\frac{d}{d\varphi}$$

$$\cos\frac{d}{d\varphi} \qquad ; \qquad e^{ia\frac{d}{d\varphi}} \qquad ; \qquad \frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{d}{dx}$$

(Suggerimento per l'ultimo: agite l'operatore su $\frac{f(x)}{x}$ e studiate l'equazione per $f(x)$.)

5. Equazione di Schrödinger: Proprietà Generali e Applicazioni in Una Dimensione

In questo capitolo discuteremo le proprietà generali dell'equazione di Schrödinger e le illustreremo con alcuni esempi di sistemi fisici uni-dimensionali.

5.1. Proprietà generali dell'Equazione di Schrödinger; Moto di un pacchetto d'onda e Teorema di Ehrenfest; Denisità e corrente di probabilità

L'equazione di Schrödinger tempo-indipendente per una particella in tre dimensioni che si muove in un potenziale ha la forma

$$H\psi = E\psi, \tag{5.1}$$

con

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \tag{5.2}$$

ed è un'equazione differenziale del secondo ordine. Di conseguenza la sua soluzione richiede un'opportuna condizone al contorno sul valore della funzione d'onda e delle sue derivate prime. In accordo con la sua interpretazione, richiederemo che la funzione d'onda e le derivate prime rispetto alle variabili spaziali siano continue e monodrome, dappertutto. Imporremo tale continuità anche dove il potenziale V è discontinuo.

Segue immediatamente dall'equazione di Schrödinger che gli autovalori di energia E_n soddisfano

$$E_n > V_{min}, \tag{5.3}$$

dove V_{min} è il minimo del potenziale. Questo è dovuto al fatto che il valor medio del termine cinetico è semi-definito positivo (il valor medio di qualsiasi operatore di forma $A^\dagger A$ essendo non negativo in qualsiasi stato).

Supponiamo che $V(\mathbf{r}) \to 0$ a $|\mathbf{r}| \to \infty$, ma che il potenziale possa essere negativo a $\mathbf{r}$ finito. Risulterà che tutti gli stati con $E < 0$ corrispondono a livelli discreti, i.e., a stati legati.

In Meccanica Quantistica, la funziona d'onda non si annulla necessariamente nella regione classicamente proibita, i.e., la regione dove $E < V(\mathbf{r})$. Il valore di ψ è determinato dall'equazione di Schrödinger e dalle condizioni al contorno (e dalle condizioni di continuità nei punti dove $E = V(\mathbf{r})$). Una conseguenza di questo fatto è che le particelle possano infatti penetrare, con probabilità finita, le barriere di potenziale che sono insormontabili dal punto di vista classico (conservazione dell'energia). Questi fenomeni (*effetto Tunnel*), tra i più importanti che caratterizzano la Meccanica Quantistica, saranno discussi in più occasioni in seguito.

Consideriamo ora il moto di un pacchetto d'onda in tre dimensioni, descritto dalla funzione d'onda, ψ. L'Hamiltoniana è data in (5.2). Dimostreremo il *teorema di Ehrenfest*:

Teorema 3 *I valor medii degli operatori della posizione* $\mathbf{r}$*, dell'impulso* $\mathbf{p}$ *e del potenziale* $V(\mathbf{r})$ *soddisfano le relazioni "classiche":*

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle m\mathbf{r}\rangle &= \langle\mathbf{p}\rangle; \\ \frac{d}{dt}\langle\mathbf{p}\rangle &= -\langle\nabla V\rangle. \end{aligned} \tag{5.4}$$

Dimostrazione: per un operatore generico tempo-indipendente, vale (vedi Sec.4.)

$$i\hbar\frac{d}{dt}\langle O\rangle = \langle[O,H]\rangle. \tag{5.5}$$

Per $O = m\mathbf{r}$ il commutatore è

$$[m\mathbf{r}, H] = [m\mathbf{r}, \frac{\mathbf{p^2}}{\mathbf{2m}}] = i\hbar\mathbf{p}, \tag{5.6}$$

dove abbiamo usato i commutatori, $[x, p_x^2] = 2p_x[x, p_x] = 2i\hbar p_x$, ecc, nonché il fatto che $\mathbf{r}$ e $V(\mathbf{r})$ commutano. Per $O = \mathbf{p}$, invece, il commutatore $[O, H]$ è uguale a

$$[\mathbf{p}, V(\mathbf{r})] = -i\hbar\nabla V. \tag{5.7}$$

♠

In altre parole, un pacchetto d'onda si muove secondo l'equazione di Newton, giustificando così la sua identificazione con una particella classica. Tale identificazione, tuttavia, non va presa nel senso "letterale": un pacchetto d'onda non rappresenta una distribuzione materiale, bensì una distribuzione di *probabilità*. Questa distinzione è importante se si considera il fatto che un "frammento" dell'elettrone non è stato mai osservato; la carica elettrica dell'elettrone è sempre e.

Densità di corrente; Equazione di continuità

Abbiamo già visto che $|\psi(\mathbf{r})|^2 \equiv \rho$ ha il significato di densità (di probabilità) della particella. Un'altra quantità importante che ha una interpretazione fisica diretta, rilevante soprattutto nei problemi di scattering (diffusione), è la densità di corrente o di flusso (di probabilità). Prendiamo un volume finito V nello spazio, e consideriamo la dipendenza temporale di

$$\frac{d}{dt}\int_V d^3\mathbf{r}\,|\psi|^2. \tag{5.8}$$

Facendo uso dell'equazione di Schrödinger e della (5.2), si ha

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\int_V d^3\mathbf{r}\,|\psi|^2 &= \int_V d^3\mathbf{r}\,(\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi + (\frac{\partial}{\partial t}\psi^*)\psi) = \frac{1}{i\hbar}\int_V d^3\mathbf{r}\,(\psi * H\psi - (H^*\psi^*)\psi) \\
&= \frac{1}{i\hbar}\int_V d^3\mathbf{r}\,[\psi^*(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi) - (-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi^*)\psi] \\
&= \frac{1}{i\hbar}\int_V d^3\mathbf{r}\,[\nabla\cdot\{\psi^*(-\frac{\hbar^2\nabla}{2m}\psi)\} + \nabla\cdot\{(\frac{\hbar^2\nabla}{2m}\psi^*)\psi\}] \\
&= -\int_V d^3\mathbf{r}\,\nabla\cdot\mathbf{j} = -\oint_{\partial V} dS\,\mathbf{n}\cdot\mathbf{j}, \qquad (5.9)
\end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo usato il teorema di Gauss. $\mathbf{j}$ è definito da

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}\{(\nabla\psi^*)\psi - \psi^*\nabla\psi\}. \qquad (5.10)$$

La (5.9) è valida per qualsiasi volume finito, perciò può essere riscritto in forma locale,

$$\frac{d}{dt}\rho + \nabla\cdot\mathbf{j} = 0 : \qquad (5.11)$$

equazione di continuità. La (5.9) o la (5.129) rappresenta la conservazione della probabilità; $\mathbf{j}$ va interpretata come la desnsità di corrente (di probabiltà)

Prendiamo per esempio una particella libera, rappresentata da un'onda piana (autostato dell'impulso)

$$\psi_{\mathbf{p}} = e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}. \qquad (5.12)$$

La corrente corrispondente è facile da calcolare:

$$\mathbf{j} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{v} : \qquad (5.13)$$

uguale alla velocità classica. La funzione d'onda che rappresenta un flusso unitario (in media una particella attraverso una superficie unitaria in un intervallo unitario di tempo) è allora data da

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{v}}e^{-\frac{i}{\hbar}(Et-\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})}. \qquad (5.14)$$

L'uso di tale normalizzazione (anziché $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ di fronte alla funzione esponenziale) può risultare conveniente nei problema di diffusione.

5.2. Equazione di Schrödinger in una dimensione

L'equazione di Schrödinger per una particella che si muove in una dimensione è

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\}\psi(x)=E\psi(x). \tag{5.15}$$

Lo studio dell'eq.(5.15) è importante come laboratorio teorico per studiare varie situazioni fisiche che possono sorgere e per imparare il funzionamento della Meccanica Quantistica. Tuttavia, l'interesse in (5.15) è tutt'altro che accademico. Infatti, un problema dinamico tri-dimensionale si riduce effettivamente a quello unidimensionale, nel caso in cui il potenziale ha una particolare forma,

$$V=V(x,\not{y},\not{z}): \tag{5.16}$$

se il potenziale dipende solo da x. La sostituzione $\psi(x,y,z)=\psi(x)\phi(y)\eta(z)$ in (5.2) infatti dà luogo a una equazione

$$\frac{\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\}\psi(x)}{\psi(x)}+\frac{\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\}\phi(y)}{\phi(y)}+\frac{\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\}\eta(z)}{\eta(z)}=E. \tag{5.17}$$

I tre termini del primo membro, ciscuno dipendente solo da una delle variabili, devono essere costanti. L'equazione è risolta in termini di soluzioni di

$$\begin{aligned}\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\}\psi(x) &= E_1\psi(x);\\ \{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\}\phi(y) &= E_2\phi(y);\\ \{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2}\}\eta(z) &= E_3\eta(z);\\ E &= E_1+E_2+E_3,\end{aligned} \tag{5.18}$$

di cui la prima è proprio la (5.15) (le altre sono equazioni di Schrödinger libere).

L'equazione di Schrödinger tridimensionale si riduce, anche nei casi di potenziale a simmetria centrale,

$$V=V(r), \tag{5.19}$$

(vedi Cap.7.1.)

Esempi

- Per una particella libera, $V(x) = 0$, l'eq. di Schrödinger è

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi \;\; = E\psi, \tag{5.20}$$

oppure

$$\psi \;\; = -k^2\psi, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}; \tag{5.21}$$

gli autostati dell'energia sono

$$e^{\pm ikx}, \tag{5.22}$$

o una combinazione lineare qualsiasi di questi due

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \tag{5.23}$$

con $k \geq 0$ arbitrario. La soluzione dipendente dal tempo è

$$\psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}(Ae^{ikx} + Be^{-ikx}), \quad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}. \tag{5.24}$$

Lo spettro di energia (l'intervallo degli autovalori permessi) è $E \geq 0$ in questo caso; per $E < 0$ la soluzione è $\psi \propto \exp \pm |k| x$ ed è non normalizzabile. Ogni livello con energia positiva è doppiamente degenere.

- Una particella libera che si muove su un anello (lungo il bordo di un cerchio). La soluzione è come sopra (5.22), tranne che la funzione d'onda deve soddisfare la condizione $\psi(x + L) = \psi(x)$ per essere ben definita. I valori permessi di k sono quindi $k = 2\pi n/L$, $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$, e lo spettro è discreto in questo caso

$$E_n = \frac{(2\pi n)^2\hbar^2}{2mL^2}; \tag{5.25}$$

ogni livello energetico positivo è doppiamente degenere mentre lo stato fondamentale con $E = 0$ è singolo. Vedi il sottocapitolo 5.6. per una discussione più approfondita del sistema.

L'equazione di Schrödinger in una dimensione ha varie pripriet à speciali. Una di queste è il seguente

Teorema 4 *In un problema uni-dimensionale, non esistono degerazioni dei livelli discreti. In altre parole, ad ogni autovalore E_n corrisponde uno e soltanto un autostato ψ_n.*

Dimostrazione: supponiamo, per assurdo, che ci siano due soluzioni normalizzabili ψ_1 e ψ_2 dell'Eq.(5.15) con lo stesso autovalore E, i.e.,

$$\psi_1 = -\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi_1, \quad \psi_2 = -\frac{2m}{\hbar^2}(E-U)\psi_2. \tag{5.26}$$

Moltiplicando la prima e la seconda equazione con ψ_2, ψ_1 rispettivamente, e sottraendo termine per termine, si ottiene

$$\psi_1 \psi_2 - \psi_2 \psi_1 = 0. \tag{5.27}$$

Integrando quest'ultimo,

$$\psi_1(x)\psi_2(x) - \psi_2(x)\psi_1(x) = \text{cost.} \tag{5.28}$$

Ma $\psi_1 = \psi_2 = 0$ a $x = \pm\infty$, essendo ambedue normalizzabili (stati discreti), perciò cost. $= 0$ sopra:

$$\psi_1(x)\psi_2(x) - \psi_2(x)\psi_1(x) = 0. \tag{5.29}$$

Integrando ancora,

$$\log\psi_1 = \log\psi_2 + \text{cost..}, \quad \psi_1 = \text{cost.}\psi_2 : \tag{5.30}$$

dovremmo dunque concludere che le due funzioni d'onda in realtà rappresentano lo stesso stato, al contrario all'ipotesi fatta. ♠

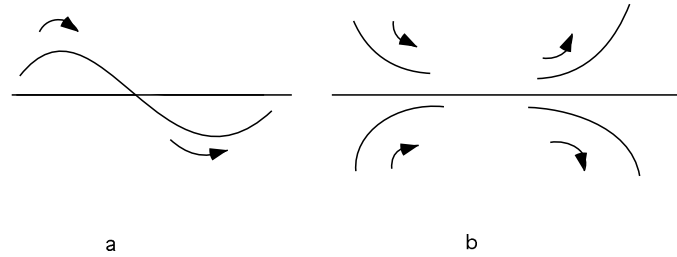



Figure 6: Andamento generale della funzione d'onda. Fig.a rappresenta la situazione per $E > V(x)$; Fig.b quella per $E < V(x)$

In accordo con l'Hermiticità dell'Hamiltoniana, $V(x)$, E sono reali. L'equazione di Schrödinger (5.15) ha i coefficienti reali. Di conseguenza, la funzione d'onda può

essere scelta reale. L'andamento generale della funzione d'onda può essere dedotto da:

$$\psi \quad = \frac{2m(V(x) - E)}{\hbar^2}\psi. \tag{5.31}$$

Nell'intervallo dove $E > V(x)$ (regione classicamente accessibile),

$$\begin{cases} \psi \quad > 0 & \text{se } \psi < 0, \\ \psi \quad < 0 & \text{se } \psi > 0, \end{cases} \tag{5.32}$$

i.e., un andamento oscillatorio. Nell'intervallo di x dove $E < V(x)$ (regione classicamente proibita) abbiamo una situazione opposta

$$\begin{cases} \psi \quad > 0 & \text{se } \psi > 0, \\ \psi \quad < 0 & \text{se } \psi < 0, \end{cases} \tag{5.33}$$

un andamento instabile. In ambedue i casi, la curvatura $|\psi \quad |$ cresce con $|E - V(x)|$. La situazione è illustrata in Fig.6.

Tenendo conto di queste proprietà non è difficile dimostrare il

Teorema 5 *(Teorema di oscillazione) La funzione d'onda dell'n-simo livello discreto di energia ha $n-1$ nodi (zeri).*

Dimostrazione. Supponiamo che $V(x) \to \infty$ a $x \to \pm\infty$, di modo che il sistema abbia solo livelli discreti. L'eq.(5.31) ha due soluzioni (normalizzabili o no) generali. È sempre possible scegliere una soluzione ψ che tende a zero a $x = -\infty$. Senza perdita di generalità si può assumere che ψ sia positivo a $x < 0$ e $|x|$ molto grande. Inoltre la normalizzazione di ψ può essere fissata di modo che $\psi(x_1) = 1$ dove x_1 è un punto scelto in maniera opportuna. Partiamo con un valore di energia, $E < V_{min}$ e studiamo come cambia la situazione man mano che E cresce.

(I) $E < V(x)$ per tutti i valori di x. Visto che ψ è concavo ($\psi \quad > 0$), ψ continua ad aumentare al crescere di x: ψ diverge inevitabilmente a $x \to \infty$. Non ci sono autovalori al di sotto di V_{min}. (Questo "teorema" è già stato discusso prima).

(II) E è appena maggiore di V_{min}, $E_1 > E > V_{min}$. Supponiamo che $E > V(x)$ per $x_1 < x < x_2$ e $E < V(x)$ altrimenti. ψ aumenta da zero (a $x = -\infty$) fino a $x = x_1$, dove $\psi(x_1) = 1$; tra x_1 e x_2, ψ è convesso; a $x > x_2$ ψ è di nuovo concavo ($\psi \quad > 0$). È ovvio, per continuità, che fino a un certo valore di E (appunto, E_1) ψ continua a divergere a $x = \infty$, e rimane non normalizzabile. (Fig.7)

(III) $E = E_1$. All'aumentare di E, l'intervallo x_1, x_2 dove ψ è convessa si allarga e la curvatura per x fissato aumenta. Per continuità ci deve essere un primo valore di E, E_1, per il quale ψ tende esattamente a zero a $x = \infty$. La funzione d'onda è allora normalizzabile: il sistema è nello stato fondamentale. (Fig.8) ψ non ha nodi.

(IV) $E_1 < E < E_2$. Quando E supera E_1, la funzione d'onda "overshoots" zero, e diverge come $\psi \to -\infty$ a $x \to \infty$. (Fig.9)

(V) $E = E_2$. All'ulteriore crescere di E, la regione classicamente accessibile (dove la funzione d'onda oscilla) diventa sempre più grande. Per $E = E_2$ la funzione d'onda tende esattamente a zero a $x = \infty$. La funzione d'onda ora ha un nodo. (Fig.10)

(VI) Continuando così, si dimostra che l' n -simo stato stazionario ha esattamente $n - 1$ nodi.

♠.

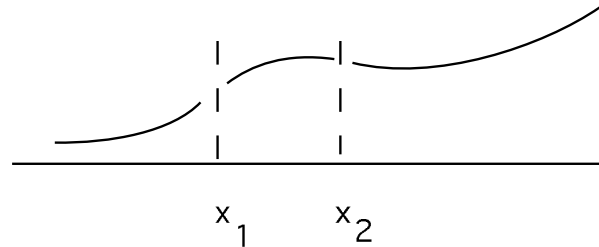



Figure 7: Andamento della funzione d'onda per $V_{min} < E < E_1$

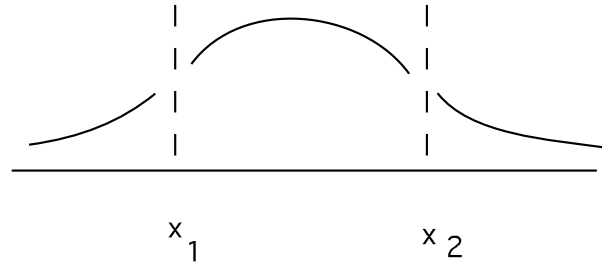



Figure 8: Andamento della funzione d'onda per $E = E_1$ (Stato fondamentale)

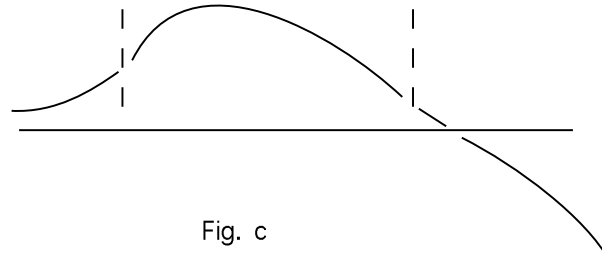



Figure 9: Andamento della funzione d'onda per $E_1 < E < E_2$

5.3. Buche di potenziale

1. Buca infinitamente alta

Consideriamo come primo esempio non banale di potenziale con stati legati, la buca di potenziale di profondità infinita,

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, \quad 0 < x < a, \quad \text{II;} \\ V(x) &= \infty, \quad x \leq 0 \quad \text{I;} \quad x \geq a \quad \text{III} \end{aligned} \tag{5.34}$$

La soluzione negli intervalli I e III è

$$\psi = 0. \tag{5.35}$$

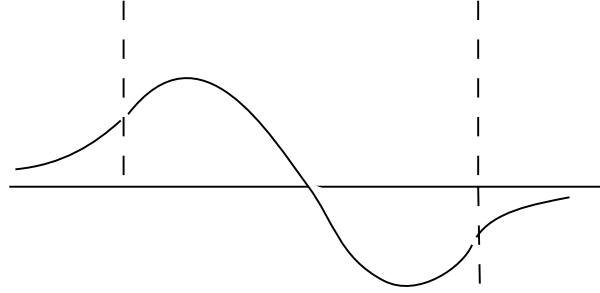



Figure 10: Andamento della funzione d'onda per $E = E_2$ (Il primo stato eccitato)

Nell'intervallo II, l'equazione di Schrödinger è quella libera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi \;\; = E\psi \; : \tag{5.36}$$

con la soluzione generale

$$\psi = A\sin(kx+\delta). \tag{5.37}$$

La condizione di continuità a $x = 0$ impone che

$$A\sin\delta = 0, \quad \rightarrow \quad \sin\delta = 0; \tag{5.38}$$

mentre quella a $x = a$ dà

$$\psi = A\sin(ka+\delta) = 0, \quad \rightarrow \quad \sin(ka+\delta) = 0. \tag{5.39}$$

La prima condizione è risolta con $\delta = 0$ (la possibilità $\delta = \pi$ è equivalente a $A \to -A$.) La seconda dà la condizione di quantizzazione

$$ka = n\pi, \quad E_n = \frac{k_n^2\hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{5.40}$$

La funzione d'onda dell'n simo stato (normalizzata) è

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin(\frac{\pi n}{a}x). \tag{5.41}$$

2. Buca di potenziale di altezza finita

Consideriamo ora il caso di un potenziale di altezza finita

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, \quad 0 < x < a, \quad \text{II}; \\ V(x) &= V_0, \quad x \leq 0 \quad \text{I}; \quad x \geq a \quad \text{III} \end{aligned} \tag{5.42}$$

e cerchiamo le soluzioni di tipo stati legati, con $0 < E < V_0$. La soluzione in II è come prima:

$$\psi_{II} = A \sin(kx + \delta); \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \tag{5.43}$$

Nelle regioni I e III, l'equazione di Schrödinger prende la forma:

$$\psi \;\; = -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\psi = \kappa^2\psi; \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} > 0. \tag{5.44}$$

I numeri d'onda k e κ non sono indipendenti:

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}. \tag{5.45}$$

La soluzione di (5.44) è $\exp \pm\kappa x$: la condizione di normalizzazione implica che va fatta la scelta:

$$\begin{aligned} \psi_I &= Be^{\kappa x}; \\ \psi_{III} &= = Ce^{-\kappa x}, \end{aligned} \tag{5.46}$$

nelle regioni I e III, di modo che la funzione d'onda tende a zero sia a $x = -\infty$ che a $x = \infty$.

La funzione d'onda e la sua derivata prima devono essere continue attraverso i confini delle diverse regioni, I, II, e II. A $x = 0$ si deve imporre dunque $\psi_I = \psi_{II}; \psi_I = \psi_{II}$:

$$B = A \sin\delta; \quad B\kappa = Ak\cos\delta, \quad \to \quad \tan\delta = \frac{k}{\kappa} > 0. \tag{5.47}$$

Si può prendere, senza perdita di generalità, δ nel primo quadrante,

$$0 \leq \delta \leq \pi/2; \tag{5.48}$$

da (5.47) si trova

$$\sin\delta = \frac{\tan\delta}{\sqrt{1 + \tan^2\delta}} = \frac{k}{\sqrt{k^2 + \kappa^2}} = \frac{k\hbar}{\sqrt{2mV_0}} < 1. \tag{5.49}$$

La condizione di continuità tra II e III è:

$$Ce^{-\kappa a} = A\sin(ka+\delta); \quad -C\kappa e^{-\kappa a} = Ak\cos(ka+\delta), \tag{5.50}$$

cioè

$$-\kappa = k\cot(ka+\delta), \quad \to \quad \tan(ka+\delta) = -\frac{k}{\kappa} < 0. \tag{5.51}$$

Secondo questa condizione l'angolo $ka+\delta$ è o nel secondo o nel quarto quadrante. Segue che

$$\sin(ka+\delta) = \pm\frac{\tan(ka+\delta)}{\sqrt{1+\tan^2(ka+\delta)}} = \pm\sin\delta : \tag{5.52}$$

o semplicemente

$$ka+\delta = \begin{cases} -\delta+2n\pi, \ (n=1,2,\ldots) & \text{oppure} \\ -\delta+(2n+1)\pi, \ (n=0,1,2,\ldots) & \end{cases}. \tag{5.53}$$

Ma poiché δ soddisfa (5.49), si ottengono le equazioni implicite

$$ka = -2\sin^{-1}\frac{k\hbar}{\sqrt{2mV_0}} + n\pi, \quad (n=1,2,3,\ldots) : \tag{5.54}$$

queste danno (implicitamente) gli autovalori dell'energia.

È istruttivo risolvere la (5.54) graficamente. Da (5.52) si trova

$$\frac{\kappa}{k}\sin ka + \cos ka = \pm 1. \tag{5.55}$$

Poniamo ora

$$ka/2 \equiv \xi; \quad \kappa a/2 \equiv \eta, \quad (\xi,\eta > 0). \tag{5.56}$$

ξ,η soddisfano

$$\xi\tan\xi = \eta, \quad (A), \tag{5.57}$$

oppure

$$\xi\cot\xi = -\eta, \quad (B) \tag{5.58}$$

e allo stesso tempo

$$\xi^2+\eta^2 = \frac{ma^2V_0}{2\hbar^2} \tag{5.59}$$

(vedi l'eq.(5.45)). I punti di intersezione tra le due curve (5.57) e (5.59), e quelli tra (5.58) e (5.59), nel quarto del piano $\xi>0$, $\eta>0$, corrispondono agli autovalori di k e, di conseguenza, dell'energia.

Tali soluzioni sono facilmente visualizzate nel piano $\xi - \eta$: (5.57) e (5.58) rappresentano i vari rami delle curve $\eta = \xi \tan \xi$ e $\eta = -\xi \cot \xi$ mentre (5.59) rappresenta un cerchio di raggio $\sqrt{\frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}}$ col centro all'origine. Non è difficile vedere allora che il numero degli autostati (il numero degli stati legati) dipende dai parametri della buca nel modo seguente:

(i) $0 < \sqrt{\frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}} < \frac{\pi}{2}$: Esiste una sola intersezione tra le curve (5.57) e (5.59), e nessuna tra (5.58) e (5.59). Vuol dire che esiste un solo stato legato;

(ii) $\frac{\pi}{2} < \sqrt{\frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}} < \pi$. In questo intervallo ci sono due stati legati, una soluzione con $0 < ka/2 < \pi/2$ (soluzione del tipo A), un'altra soluzione con $\pi/2 < ka/2 < \pi$ (tipo B);

(iii) Per $\pi < \sqrt{\frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}} < \frac{3\pi}{2}$, ci sono tre livelli dell'energia, uno con $0 < ka/2 < \pi/2$ (soluzione del tipo A); uno con $\pi/2 < ka/2 < \pi$ (tipo B) e il terzo con $\pi < ka/2 < 3\pi/2$ (del tipo A)); ecc.

In breve, il numero degli stati legati in generale dipende dai dettagli del potenziale (la forma, la profondità e la larghezza), come esemplificato in questo modello. Il numero dei nodi della funzione d'onda dell'n-simo stato di eccitazione obedisce al *teorema di oscillazione* $(n-1)$ come è facile da verificare.

Infine, nel limite $V_0 \to \infty$, l'eq.(5.54) si riduce a $ka = n\pi$, e ψ_I, $\psi_{III} \to 0$, e ritroviamo le soluzioni per la buca infinita, come ci si aspetta.

Esercizio: Se $\sqrt{\frac{ma^2 V_0}{2\hbar^2}} = \epsilon \ll 1$, c'e' un solo stato legato. Calcolare approssimativamente, al primo ordine non banale in ϵ, l'energia di questo stato (come funzione di V_0 e di ϵ.)

Esercizio: Considerare il limite $a \to 0$, $V_0 \to \infty$, con il prodotto $aV_0 \equiv f$ fisso. Usando il risultato di questo sottocapitolo, (i) dimostrare che esiste un solo stato legato, e (ii) determinare l'energia del livello, $E - V_0$, e la funzione d'onda.

Esercizio: Gli stessi problemi (i) e (ii), ma considerando direttamente l'equazione di Schrödinger con il potenziale, $V(x) = -f\delta(x)$.

Esercizio: Determinare la funzione d'onda e l'energia dello stato legato (o degli stati legati) del potenziale, $V(x) = -f\delta(x+a) - f\delta(x-a)$.

5.4. Oscillatore armonico

L'oscillatore armonico unidimensionale è descritto dall'Hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \tag{5.60}$$

dove m e ω sono costanti. L'equazione di Schrödinger $H\psi = E\psi$ può essere riscritto come

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2)\psi = 0. \tag{5.61}$$

Introducendo una variabile adimensionale

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x, \tag{5.62}$$

si ha ($\psi \quad \equiv \frac{d^2}{d\xi^2}$)

$$\psi \quad + (\lambda - \xi^2)\psi = 0, \tag{5.63}$$

$$\lambda \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} > 0. \tag{5.64}$$

Per grande ξ, $\psi \quad \sim \xi^2\psi$, perciò il comportamento asintotico di ψ è

$$\psi \sim (\text{polinomio})e^{-\xi^2/2}. \tag{5.65}$$

Poniamo allora

$$\psi(\xi) = \chi(\xi)e^{-\xi^2/2} \qquad (Def.\,\chi): \tag{5.66}$$

l'equazione per χ è:

$$\chi \quad - 2\xi\chi \quad + (\lambda - 1)\chi = 0. \tag{5.67}$$

Supponiamo che una funzione rappresentata da una serie di potenze,

$$\chi(\xi) = \xi^s(a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \ldots), \quad a_0 \neq 0; \quad s \geq 0, \tag{5.68}$$

risolva la (5.67). Allora la sostituzione di (5.68) nel primo membro di (5.67) deve dare zero identicamente: tutti i coefficienti di $\xi^{s-2+n} \quad (n = 1, 2, \ldots)$ si devono annullare. Le condizioni sono:

$$\begin{aligned}
s(s-1)a_0 &= 0, \\
(s+1)sa_1 &= 0; \\
(s+2)(s+1)a_2 - (2s+1-\lambda)a_0 &= 0; \\
(s+3)(s+2)a_3 - (2s+3-\lambda)a_1 &= 0; \\
\ldots \quad & \quad \ldots \\
(s+\ell+2)(s+\ell+1)a_{\ell+2} - (2s+2\ell+1-\lambda)a_\ell &= 0.
\end{aligned} \tag{5.69}$$

La prima di queste relazioni è soddisfatta se $s = 0$ o $s = 1$, mentre la seconda richiede o $a_1 = 0$ o/e $s = 0$. In altre parole la serie inizia o con un termine costante o con un termine $\propto \xi$. Consideriamo prima la sottoserie formata dai termini alternativi, con i coefficienti $a_0, a_2, a_4, \ldots$ (determinati da (5.69)). Questa serie o terminerà dopo un numero finito di termini o non terminerà. Se essa è una serie infinita (i.e., non termina), il comportamento asintotico (a grande ξ) della somma è principalmente determinato dai coefficienti a grande ℓ. Essi obbediscono alle relazioni:

$$\frac{a_{\ell+2}}{a_\ell} \xrightarrow{\ell\to\infty} \frac{2}{\ell}. \tag{5.70}$$

È facile trovare che i coefficienti sono dati da $a_{2n} \simeq \frac{1}{(n-1)!}$: la somma si comporterà come

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n-1)!} \xi^{2n} \simeq \xi^2 e^{\xi^2}. \tag{5.71}$$

Un tale comportamento asintotico di χ non è accettabile: esso renderebbe ψ non normalizzabile (vedi (5.66)). La serie $a_0 + a_2\xi^2 + \ldots$ deve perciò terminare. Essa terminerà se il parametro λ è tale che

$$2s + 2\ell + 1 - \lambda = 0, \tag{5.72}$$

per un valore di ℓ (pari). Infatti da (5.69) segue che in tal caso $a_{\ell+2} = a_{\ell+4} = \ldots = 0$, e la serie si riduce ad un polinomio.

Per quanto riguarda l'altra sottoserie con i coefficienti, $a_1, a_3, \ldots$, essa non può terminare. (Per s fisso, la condizione $2s + 2\ell + 1 - \lambda = 0$ per ℓ dispari non è compatibile con (5.72).) Il comportamento asintotico della somma è determinato da (5.70): $a_{2n+1} \simeq 2^n/(2n-1)!!$ perciò $a_1\xi + a_3\xi^3 + a_5\xi^5 + \ldots \simeq \xi \exp \xi^2$. Anche questo contributo renderebbe ψ non normalizzabile e pertanto non è accettabile. L'unica possibilità è porre $a_1 = 0$, che comporta $a_3 = a_5 = \ldots = 0$ via la relazione di ricorrenza.

La funzione d'onda ψ è normalizzabile dunque se e solo se la condizione (5.72) è soddisfatta per $s = 0$ o per $s = 1$. Mettendo insieme i due casi, la condizione è

$$\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.73}$$

Da (5.64) e (5.73) troviamo

$$E_n = \frac{\omega\hbar}{2}(2n+1) = \omega\hbar(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{5.74}$$

il famoso risultato per i livelli dell'energia di un oscillatore lineare in meccanica quantistica.

Per trovare la funzione d'onda dell'n-simo livello dobbiamo risolvere l'equazione (sostituendo (5.73) in (5.67) e scrivendo $\chi = H_n(\xi)$):

$$H_n - 2\xi H_n + 2nH_n = 0, \tag{5.75}$$

nota come *equazione di Hermite.* La sua soluzione polinomiare è nota come *polinomio di Hermite.*

Digressione su polinomi di Hermite

I polinomi di Hermite $H_n(\xi)$ possono essere definiti tramite la funzione *generatrice*

$$\begin{aligned} S(\xi, s) &= e^{-s^2+2s\xi} = e^{\xi^2-(s-\xi)^2} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(\xi), \end{aligned} \tag{5.76}$$

dove s è un parametro. Dalla considerazione di $\partial S/\partial\xi$:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{s^n}{n!} H_n(\xi) = \frac{\partial S}{\partial \xi} = 2se^{-s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2s^{n+1}}{n!} H_n(\xi), \tag{5.77}$$

si ottiene una relazione ricorsiva

$$H_n = 2nH_{n-1}; \tag{5.78}$$

mentre dalle due espressioni per $\partial S/\partial s$:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^{n-1}}{(n-1)!} H_n(\xi) = \frac{\partial S}{\partial s} = (-2s + 2\xi)e^{-s^2+2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2s+2\xi)s^n}{n!} H_n(\xi), \tag{5.79}$$

risulta un'altra relazione ricorsiva

$$H_{n+1} = 2\xi H_n - 2nH_{n-1}. \tag{5.80}$$

Prendendo una derivata (rispetto a ξ) dell'eq.(5.80) e facendo ripetuto uso di (5.78) troviamo

$$H_n - 2\xi H_n + 2nH_n = 0, \tag{5.81}$$

che è precisamente l'equazione di Hermite. Le espressioni esplicite di $H_n(\xi)$ si possono trovare facilmente dalla formula

$$H_n(\xi) = (-)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \tag{5.82}$$

che segue dalla seconda equazione in (5.76). Calcolando le derivate troviamo:

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1, \\ H_1(\xi) &= 2\xi, \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2, \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi, \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12, \\ \ldots & \quad \ldots \end{aligned} \tag{5.83}$$

I polinomi di Hermite soddisfano alla seguente relazione di ortonormalizzazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \, e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = \delta_{n,m} \sqrt{\pi} 2^n n!. \tag{5.84}$$

Per dimostrarla basta considerare l'integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \, e^{-\xi^2} S(\xi, s) S(\xi, t) = \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{s^n t^m}{n! m!} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \, e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi), \tag{5.85}$$

che è uguale a

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi \, e^{-\{\xi-(s+t)\}^2 + 2st} = \sqrt{\pi} e^{2st} = \sqrt{\pi} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{2^\ell (st)^\ell}{\ell!}. \tag{5.86}$$

Il paragone tra queste due espressioni comporta la relazione di ortonormalizzazione. ♠

La funzione d'onda dell'n-simo livello dell'oscillatore armonico (normalizzata) è allora data da

$$\psi_n(x) = C_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} = C_n H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}; \tag{5.87}$$

dove

$$C_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n n!} \right)^{1/2} = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{1}{2^n n!} \right)^{1/2}; \quad \alpha \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{5.88}$$

Lo stato findamentale è descritto dalla funzione d'onda Gaussiana

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \tag{5.89}$$

e ha l'energia

$$E_0 = \frac{1}{2} \omega \hbar, \tag{5.90}$$

nota come energia di punto zero.

È molto istruttivo osservare che l'estensione della funzione d'onda, $\Delta x \sim \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$ nonché la presenza dell'energia di punto zero, possono essere dedotti a partire dalle relazioni di Heisenberg e dalla forma dell'Hamiltoniana, ma senza usare la soluzione esplicita. Infatti, supponiamo che lo stato fondamentale sia lo stato in cui il prodotto delle indeterminazioni sia minimo:

$$\Delta x \Delta p \simeq \frac{\hbar}{2}. \tag{5.91}$$

Senza perdita di generalità possiamo inoltre supporre che i valor medii di x e di p siano nulli: $\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0$. Le indeterminazioni di x e di p sono allora uguali a $\sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$; $\sqrt{\langle (p - \langle p \rangle)^2} = \sqrt{\langle p^2 \rangle}$.

Prendendo il valor di aspettazione dell'Hamiltoniana, $H = p^2/2m + m\omega^2 x^2/2$, si avrà quindi

$$\langle H \rangle = \frac{(\Delta p)^2}{2m} + \frac{m\omega^2\hbar^2}{8(\Delta p)^2}. \tag{5.92}$$

Minimizziamo ora $\langle H \rangle$ rispetto a $(\Delta p)^2$, visto che si tratta dello stato fondamentale:

$$\frac{1}{2m} - \frac{m\omega^2\hbar^2}{8(\Delta p)^4} = 0 \quad \rightarrow \quad (\Delta p)^2 \simeq \frac{1}{2} m\omega\hbar. \tag{5.93}$$

Inserzione di questo risultato in (5.92) dà la stima dell'energia dello stato fondamentale,

$$E_{st.fond} \simeq \frac{1}{2}\omega\hbar, \tag{5.94}$$

che è in accordo con il risultato esatto. L'estensione della funzione d'onda è stimata come $\Delta x \sim \hbar/\Delta p \simeq \sqrt{\hbar/m\omega}$ che è pure in accordo con (5.89).

L'energia di punto zero (chiamata alternativamente come energia del "vuoto") è così interpretata come effetto di *fluttuazione quantistica minima* compatibile con il principio di Heisenberg: una particella confinata in uno spazio finito ha un'indeterminazione dell'impulso non nulla, che equivale a una certa quantità di energia cinetica. Nei sistemi di infiniti gradi di libertà (dei solidi, sistemi quantistici relativistici, ecc.) la presenza dell'energia del vuoto causa fenomeni interessanti (e.g., *effetto Casimir*).

Esercizi: Si calcolino i valor di aspettazione (esatti) degli operatori x^2 e p^2 sullo stato fondamentale dell'osillatore armonico, (5.89). (Risposta: $\hbar/2m\omega$ e $m\omega\hbar/2$, rispettivamente.)

Per le applicazioni in suguito troveremo molto utili avere gli *elementi di matrice* degli operatori, x, x^2, i.e.,

$$x_{nm} = \langle n|x|m\rangle \equiv \int dx\, \psi_n^*(x) x \psi_m(x), \quad (x^2)_{nm} = \langle n|x^2|m\rangle \equiv \int dx\, \psi_n^*(x) x^2 \psi_m(x), \tag{5.95}$$

calcolati. Tali quantità possono essere calcolate con l'aiuto della funzione generatrice dei polinomi di Hermite: i risultati sono:

$$x_{nm} = \begin{cases} \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n+1}{2}}, & \text{se } m = n+1; \\ \frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n}{2}}, & \text{se } m = n-1; \\ 0 & \text{altrimenti;} \end{cases} \tag{5.96}$$

$$(x^2)_{nm} = \begin{cases} \frac{1}{\alpha^2}\sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}}, & \text{se } m = n+2; \\ \frac{1}{\alpha^2}\sqrt{\frac{n(n-1)}{4}}, & \text{se } m = n-2; \\ \frac{1}{\alpha^2}\frac{2n+1}{2}, & \text{se } m = n; \\ 0 & \text{altrimenti;} \end{cases} \tag{5.97}$$

dove

$$\alpha \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}. \tag{5.98}$$

Analogamente gli elementi di matrice dell'operatore dell'impulso p sono:

$$\langle m|p|n\rangle = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\delta_{m,n-1}\sqrt{n} - \delta_{m,n+1}\sqrt{n+1}). \tag{5.99}$$

Osservazione

Lo spettro di energia dell'oscillatore armonico, $\omega\hbar(n+1/2)$, è discreto e equispaziato, e assomiglia alla formula per l'energia di n particelle (ciascuno con massa $\omega\hbar$) non interagenti a riposo. Questa analogia è di importanza fondamentale: esiste infatti un formalismo che mette questo aspetto in risalto (formalismo di operatori di creazione e di annichilazione), e l'intera teoria quantistica dei sistemi di infiniti gradi di libertà (fisica dei solidi, fisica delle particelle elementari) è basata su tale formalismo (detta metodo della *seconda quantizzazione*). Vedi Sec.14.. In Meccanica Quantistica non ci sono differenze essenziali tra la massa di una particella "elementare", e l'energia di stati composti.

Esercizio Plottare la funzione d'onda dell'n-simo livello, con la **Mathematica**. Risposta: il commando

$$\psi[n_, x_] := \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} 2^n\, n!}}\,\text{HermiteH}\,[n, x]\, e^{-x^2/2}, \tag{5.100}$$

che definisce la funzione d'onda; il commando

$$\text{Plot}[\,\psi[10,x],\{x,-11,11\}\,] \tag{5.101}$$

plotta la funzione d'onda del livello $n=10$, nella regione $-11 \leq x \leq 11$.

5.5. Barriera di potenziale e Effetto tunnel

Consideriamo ora la barriera di potenziale,

$$V = \begin{cases} 0, & \text{se } x < 0, (I) \ x > a(III) \\ V_0 > 0 & \text{se } 0 \leq x \leq a, (II). \end{cases} \tag{5.102}$$

Una particella è incidente da $x = -\infty$. Si vuole calcolare la probabilità di trasmissione attraverso/riflessione da tale potenziale. L'interpretazione con la densità di corrente di un onda piana (vedi Sec.5.2.) ci permette di trattare il problema con l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo.

(i) Dapprima consideriamo il caso $E > V_0$. Una particella classica che entra da sinistra, non sentirebbe nemmeno la presenza del potenziale, e continuerebbe il suo viaggio verso destra indisturbata. In Meccanica Quantistica il moto della particella è descritto dall'equazione di Schrödinger, che è una equazione libera nelle regioni I e III. Nella regione II l'equazione è pure quella libera, a parte lo spostamento $E \to E - V_0$ dell'energia. La soluzione ha quindi la forma

$$\begin{aligned} \psi_I &= e^{ikx} + Ae^{-ikx}; \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}; \\ \psi_{II} &= Be^{ik\,x} + B'e^{-ik\,x}; \quad k\ = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}; \\ \psi_{III} &= Ce^{ikx}. \end{aligned} \tag{5.103}$$

Nello scrivere (5.103) abbiamo arbitrariamente scelto la normalizzazione della funzione d'onda di modo che l'onda piana incidente (in ψ_I) abbia il coefficiente 1. Inoltre abbiamo imposto la condizione al contorno adatta per il problema d'urto in considerazione: nella regione III abbiamo solo l'onda trasmessa ($\propto \exp(-iEt/\hbar + ikx)$).

La condizione di continuità tra le due regioni I e II è:

$$\begin{aligned} 1 + A &= B + B' \\ ik(1-A) &= ik'(B - B'), \end{aligned} \tag{5.104}$$

mentre quella tra II e III è

$$B e^{ik\,a} + B' e^{-ik\,a} = C e^{ika} \equiv C';$$
$$ik'(B e^{ik\,a} - B' e^{-ik\,a}) = ikC e^{ika} = ikC'. \tag{5.105}$$

Si vuole calcolare soprattutto il *coefficiente di trasmissione*,

$$D \equiv \frac{|j_{tras}|}{|j_{inc}|} \tag{5.106}$$

e il *coefficiente di riflessione*

$$R \equiv \frac{|j_{rifl}|}{|j_{inc}|}, \tag{5.107}$$

dove j_{inc}, j_{tras} e j_{rifl} rappresentano rispettivamente la densità di corrente dell'onda incidente (il primo termine di ψ_I), dell'onda trasmessa (ψ_{III}), e dell'onda riflessa (il secondo termine di ψ_I). Seconda la definizione della densità di corrente discussa in Sec.5.2., le tre correnti sono $k\hbar/m$, $k\hbar|C|^2/m$ e $k\hbar|A|^2/m$, perciò

$$D = |C|^2 = |C'|^2; \quad R = |A|^2. \tag{5.108}$$

Per calcolare C' e A, eliminiamo B e B' da (5.105). Un calcolo elementare dà il risultato

$$\begin{aligned} A &= -\frac{i(k^2 - k'^2)\sin k'a}{2kk'\cos k'a - i(k^2 + k'^2)\sin k'a}; \\ C' &= \frac{2kk'}{2kk'\cos k'a - i(k^2 + k'^2)\sin k'a} \end{aligned} \tag{5.109}$$

Di conseguenza,

$$\begin{aligned} D &= \frac{4k^2k'^2}{4k^2k'^2 + (k^2 - k'^2)^2\sin^2 k'a} \\ R &= \frac{(k^2 - k'^2)^2\sin^2 k'a}{4k^2k'^2 + (k^2 - k'^2)^2\sin^2 k'a}. \end{aligned} \tag{5.110}$$

Si osservi che:

- $D + R = 1$. Questo è quanto ci si aspetta per la probabilità totale.

- La probabilità di riflessione non è zero in generale, nonostante il fatto che l'energia della particella incidente sia al di sopra della barriera di potenziale. Questa è una conseguenza dell'aspetto ondulatorio delle particelle in Meccanica Quantistica: in Meccanica Classica avremmo semplicemente $D = 1,\ R = 0$.

- Per certi valori discreti dell'energia incidente, $(\sqrt{2m(E - V_0)}a/\hbar = n\pi,\ n = 1, 2, \ldots)$, c'è trasmissione completa ($D = 1$). Anche questo è un fenomeno tipicamente quantistico: è analogo dell'*effetto Ramsauer-Taunsend* in tre dimensioni.

Consideriamo ora invece il caso $E < V_0$. Classicamente la particella, non avendo un'energia sufficiente per superare la barriera, sarà riflessa a $x = 0$: avremmo $D = 0$; $R = 1$. Il comportamento di una particella quantistica è ben diverso.

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger in questo caso sono:

$$\begin{aligned} \psi_I &= e^{ikx} + Ae^{-ikx}; \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}; \\ \psi_{II} &= Be^{-\kappa x} + B'e^{\kappa x}; \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}; \\ \psi_{III} &= Ce^{ikx}; \end{aligned} \tag{5.111}$$

Si osservi che l'andamento della funzione d'onda nella regione intermedia è del tipo esponenziale reale. Per il resto si procederà come prima: bisognerà imporre la condizione di continuità a $x = 0$ e a $x = a$, per trovare C e A. Per fortuna, una semplice osservazione ci permette di arrivare al risultato senza fare nessun calcolo: le equazioni da risolvere sono identiche a (5.105) a parte la sostituzione

$$k' \quad \to \quad i\kappa. \tag{5.112}$$

Di conseguenza i coefficienti A e C' nel caso $E < V_0$ sono dati da (5.109) con la suddetta sostituzione (si noti la sostituzioni, $\sin k'a \to i \sinh \kappa a$; $\cos k'a \to \cosh \kappa a$):

$$\begin{aligned} A &= \frac{(k^2 + \kappa^2) \sinh \kappa a}{2k\kappa i \cosh \kappa a + (k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a}; \\ C' &= \frac{2k\kappa i}{2k\kappa i \cosh \kappa a + (k^2 - \kappa^2) \sinh \kappa a}. \end{aligned} \tag{5.113}$$

Le probabilità di trasmissione e di riflessione sono quindi date da

$$\begin{aligned} D &= \frac{4k^2\kappa^2}{4k^2\kappa^2 + (k^2+\kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a}; \\ R &= \frac{(k^2+\kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a}{4k^2\kappa^2 + (k^2+\kappa^2)^2 \sinh^2 \kappa a}. \end{aligned} \tag{5.114}$$

Osservazioni

- In generale si ha $D \neq 0$, $D > 0$. La particella ha una probabilità non nulla di attraversare la barriera, nonostante che la sua energia non è sufficiente per superare la barriera dal punto di vista classico. Questo è un esempio del celebre *effetto tunnel* che distingue la Meccanica Quantistica in modo così netto dalla Meccanica Classica.

- Nel limite di barriera molto grande, $V_0 \to \infty$ e/o $a \to \infty$, il coefficiente di trasmisssione si comporta come

  $$D \sim e^{-2\sqrt{2m(V_0-E)}\, a/\hbar}; \tag{5.115}$$

  ed è esponenzialmente piccolo, (con due volte l'azione classica nell'esponente), caratteristica questa dell'effetto tunnel in generale.

Esercizio: Calcolare il coefficiente di trasmissione della barriera unidimensionale, $V(x) = f\delta(x)$ $(f > 0)$.

Esercizio: Lo stesso problema con $V(x) = -f\delta(x)$ $(f > 0)$.

5.6. Sistemi con parametri nascosti

Una particella che si muove su un anello (discussa in (5.25)), è l'esempio di un sistema meccanico-quantistico, che possiede un parametro nascosto che non ha analoghi classici. Dovuto alla nota arbitrarietà della fase della funzione d'onda, la periodicità dello spazio,

$$x = x + L, \tag{5.116}$$

in generale richiede che la funzione d'onda obbedisca alla condizione più generale,

$$\psi(x+L) = e^{i\theta}\psi(x), \tag{5.117}$$

dove θ è una costante che caratterizza il sistema quatistico. La soluzione dell'equazione di Schrödinger è sempre $\psi = e^{ikx}$, ma la condizione al contorno è ora

$$kL = 2\pi n + \theta, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \tag{5.118}$$

perciò

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\,m\,L^2}(2\pi n + \theta)^2. \tag{5.119}$$

Per un generico θ la doppia degenerazione del livello (5.25) del caso $\theta = 0$ viene eliminata, $E_n \neq E_{-n}$. È interessante che per un particolare valore di θ, $\theta = \pi$, i livelli di energia sono

$$E_n = \frac{\hbar^2 (2\pi)^2}{2\,m\,L^2}(n + \frac{1}{2})^2. \tag{5.120}$$

In questo caso, *tutti* i livelli sono doppiamente degeneri (le coppie di stati sono $(0, -1)$, $(1, -2)$, ecc.). Un'altro caso particolare, $\theta = 2\pi$, è interessante. In questo caso, lo spettro del sistema è identico al caso $\theta = 0$, come si vede facilmente. In generale, lo spettro è periodico in θ con periodo 2π, risultato che ci si aspetta dalla definizione stessa del parametro, (5.117). Si noti che nella discussione la caratteristica topologica non banale dello spazio in questione (S^1) è fondamentale. Esistono molti sistemi di interesse fisico, analoghi a questo sistema. Un esempio è l'effetto Aharanov-Bohm (in questo caso, il ruolo del parametro θ è giocato dal flusso magnetico, attraverso una superficie circondata da due classi di cammini dell'elettrone.)

5.7. buca/barriera di potenziale delta

Una particella è descritta dall'Hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} - g\,\delta(x), \tag{5.121}$$

Consideriamo prima il caso di una buca di potenziale delta ($g > 0$).

i) Spettro discreto

La funziona d'onda di uno stato legato, con energia $E_0 < 0$ è:

$$\psi(x) = \theta(-x)e^{\kappa x} + \theta(x)e^{-\kappa x}, \qquad \kappa = \sqrt{\frac{-2mE_0}{\hbar^2}}. \tag{5.122}$$

$$\psi(x) \;= \kappa\,[\theta(-x)e^{\kappa x} - \theta(x)e^{-\kappa x}], \tag{5.123}$$

$$\psi(x) \;\; = \kappa^2 \left[\theta(-x) e^{\kappa x} + \theta(x) e^{-\kappa x}\right] - 2\,\kappa\,\delta(x). \tag{5.124}$$

Identificando questa con

$$\psi(x) \;\; = -\frac{2m}{\hbar^2}[E_0 + g\,\delta(x)]\psi(x) \tag{5.125}$$

si trova

$$\kappa = \frac{mg}{\hbar^2}; \qquad E_0 = -\frac{mg^2}{2\hbar^2}. \tag{5.126}$$

La funzione d'onda normalizzata è

$$\psi(x) = \sqrt{\kappa}\,[\,\theta(-x) e^{\kappa x} + \theta(x) e^{-\kappa x}\,]. \tag{5.127}$$

ii) Spettro continuo

Si può porre, per gli stati di $E \geq 0$,

$$\psi(x) = \theta(-x)[\,A e^{ikx} + B e^{-ikx}\,] + \theta(x)[\,C e^{ikx} + D e^{-ikx}\,], \qquad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \tag{5.128}$$

La condizione di continuità tra le due regioni I e II è:

$$A + B \;\; = \;\; C + D. \tag{5.129}$$

N.B. La condizione di continuità sulla derivata prima non va posta, poiché il potenziale è singolare. La sua derivata prima e la derivata seconda sono;

$$\psi'(x) = ik\left[\theta(-x)(\,A e^{ikx} - B e^{-ikx}\,) + \theta(x)(\,C e^{ikx} - D e^{-ikx}\,)\right]; \tag{5.130}$$

$$\begin{aligned} \psi\;\,(x) &= ik\left[\theta(-x)(\,A e^{ikx} - B e^{-ikx}\,) + \theta(x)(\,C e^{ikx} - D e^{-ikx}\,)\right]' \\ &= -k^2\left[\theta(-x)(\,A e^{ikx} + B e^{-ikx}\,) + \theta(x)(\,C e^{ikx} + D e^{-ikx}\,)\right] \\ &+ ik\,[-\delta(x)(A - B) + \delta(x)(C - D)]\,. \end{aligned} \tag{5.131}$$

Questo deve soddisfare la (5.125), perciò

$$ik\,[-(A - B) + (C - D)] = -\frac{2\,m\,g}{\hbar^2}(A + B), \tag{5.132}$$

o

$$C - D = A - B + \frac{2i\,m\,g}{k\hbar^2}(A + B) = (1 + 2i\alpha)A - (1 - 2i\alpha)B, \tag{5.133}$$

dove

$$\alpha = \frac{m\,g}{k\hbar^2} > 0. \tag{5.134}$$

Risolvendo (5.129) e (5.133) per C, D, si ha

$$C = (1 + i\alpha)A + i\alpha B, \tag{5.135}$$

$$D = -i\alpha A + (1 - i\alpha)B. \tag{5.136}$$

O

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + i\alpha & i\alpha \\ -i\alpha & 1 - i\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \equiv S \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \tag{5.137}$$

Nota

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} 1 - i\alpha & -i\alpha \\ i\alpha & 1 + i\alpha \end{pmatrix} \tag{5.138}$$

i.e.,

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - i\alpha & -i\alpha \\ i\alpha & 1 + i\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \tag{5.139}$$

Per qualsiasi valore di k reale la (5.128) con tali coefficienti rappresenta gli autostati dell'Hamiltoniana.

iii) Ortogonalità tra lo stato discreto e uno stato nel continuo

Facendo uso di

$$\kappa \pm ik = \frac{mg}{\hbar^2} \pm ik = \pm ik(1 \mp i\alpha) \tag{5.140}$$

si ha infatti

$$\langle \psi_{cont} | \psi_{dis} \rangle = \int_{-\infty}^{0} dx\, [\, A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx}\,] e^{\kappa x} + \int_{0}^{\infty} dx\, [\, C^* e^{-ikx} + D^* e^{ikx}\,] e^{-\kappa x}$$

$$= \frac{A^*}{\kappa - ik} + \frac{B^*}{\kappa + ik} + \frac{C^*}{\kappa + ik} + \frac{D^*}{\kappa - ik}$$

$$= \frac{A^* + D^*}{\kappa - ik} + \frac{B^* + C^*}{\kappa + ik} = \frac{1}{-ik}\frac{1 + i\alpha}{1 + i\alpha}(C^* + D^*) + \frac{1}{ik}\frac{1 - i\alpha}{1 - i\alpha}(C^* + D^*) = 0. \tag{5.141}$$

iv) Barriera di potenziale

Per $g < 0$, il potenziale rappresenta una barriera, non una buca. In questo caso non ci sono stati legati. La funzione d'onda (5.128) con la (10.110) correttamente rappresenta lo stato di diffusione generale.

Se la particella entra da $x = -\infty$, allora la condizione al contorno è

$$D = 0\,: \tag{5.142}$$

la soluzione è

$$A = (1 - i\,\alpha)\,C; \quad B = i\,\alpha\,C, \tag{5.143}$$

per cui le probablità di trasmissione e di riflessione sono:

$$D = \frac{1}{1+\alpha^2}, \qquad R = \frac{\alpha^2}{1+\alpha^2}. \tag{5.144}$$

È interessante notare che nel caso di portenziale delta, questi risultati sono indipendenti dal segno di g, *i.e.*, sia il potenziale ripulsiva che potenziale attrattiva dà gli stessi coefficienti.

v) Due barriere di potenziale delta

Il risultato sopra può essere immediatamente generalizzato al caso di multi barriere di potenziale. Si consideri per esempio,

$$V = g\,[\delta(x) + \delta(x-a)]. \tag{5.145}$$

La funzione d'onda è ora

$$\psi(x) = \theta(-x)[\,Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\,] + \theta(x)\theta(a-x)[\,Ce^{ikx} + De^{-ikx}\,] + \theta(x-a)[\,Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}\,]. \tag{5.146}$$

Definendo

$$F = Fe^{ika}; \quad G = Ge^{-ika}; \quad C = Ce^{ika}; \quad D = De^{-ika}, \tag{5.147}$$

C, D sono dati in termini di A, B come nella (5.137), mentre

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1+i\alpha & i\alpha \\ -i\alpha & 1-i\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \equiv S \cdot \begin{pmatrix} e^{ika} & 0 \\ 0 & e^{-ika} \end{pmatrix} \cdot S \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \tag{5.148}$$

Oppure

$$\begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-ika} & 0 \\ 0 & e^{ika} \end{pmatrix} \cdot S \cdot \begin{pmatrix} e^{ika} & 0 \\ 0 & e^{-ika} \end{pmatrix} \cdot S \cdot \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}. \tag{5.149}$$

5.8. Applicazioni della buca infinitamente alta

Consideriamo ora alcune applicazioni del problema della buca di altezza infinita discusso in Sec.??. La pressione che una particella confinata nella buca (scatola) esercita

sul muro può essere calcolata nel modo seguente. Supponiamo che la particella sia nell'n-simo livello energetico. L'energia del sistema è

$$E_n = \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2\,m}. \tag{5.150}$$

Supponiamo di comprimere la scatola adiabaticamente, $a \to a - \delta a$: il lavoro richiesto è uguale a

$$\begin{aligned} E_n(a-\delta a) - E_n(a) &= \frac{\pi^2\, n^2\, \hbar^2}{2\,m}\left(\frac{1}{(a-\delta a)^2} - \frac{1}{a^2}\right) \\ &= \frac{\pi^2 n^2\, \hbar^2}{m\, a^3}\delta a \;\equiv\; p \cdot \delta a, \end{aligned} \tag{5.151}$$

La pressione è perciò

$$p = \frac{\pi^2 n^2\, \hbar^2}{m\, a^3} = \frac{2}{a} E_n. \tag{5.152}$$

Consideriamo ora un gas di N particelle in equilibrio con il servatoio termico di temperatura T. Per tale insieme canonico la distribuzione di energia è quella di Boltzman,

$$P_n = \mathcal{N} e^{-E_n/kT}, \tag{5.153}$$

con $\mathcal{N}$ costante di normalizzazione. Per la particella in n-simo livello, $E_n = \left(\frac{\pi n}{a}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2\,m} \equiv A \cdot n^2, \quad A = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \frac{\hbar^2}{2\,m}$. Il valor medio dell'energia è

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n\, P_n. \tag{5.154}$$

Ora per uno stato di N particelle con le interazioni trascurabili tra loro,

$$E_{(n_1,n_2,\ldots n_N)} \simeq E_{n_1} + E_{n_2} + \ldots E_{n_N}, \tag{5.155}$$

il suo valor medio è

$$\begin{aligned} \langle E \rangle^{(N)} &= \frac{\sum_{(n_1,n_2,\ldots n_N)} E_{(n_1,n_2,\ldots n_N)}\, e^{-E_{(n_1,n_2,\ldots n_N)}/kT}}{\sum_{(n_1,n_2,\ldots n_N)}\; e^{-E_{(n_1,n_2,\ldots n_N)}/kT}} \\ &= N\, \frac{\sum_{n_1} E_{n_1}\; e^{-E_{n_1}/kT}}{\sum_{n_1}\; e^{-E_{n_1}/kT}} = N\, \langle E \rangle. \end{aligned} \tag{5.156}$$

Per temperature alte, $\frac{A}{kT} \ll 1$, la somma su n può essere approssimata con un integrale, *i.e.* con $\sqrt{A}n \equiv x$,

$$\langle E \rangle \sim \frac{\int dx\, x^2\, e^{-x^2/kT}}{\int dx\; e^{-x^2/kT}} = \frac{1}{2} k\, T. \tag{5.157}$$

L'energia del sistema è data dall'espressione classica

$$U = \langle E \rangle^{(N)} = \frac{1}{2} N k T \tag{5.158}$$

dalla quale segue il risultato noto per il calore specifico (per un gas monoatomico 1D) $C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{1}{2} N k$.

A temperature basse, la somma in $\langle E \rangle$ è dominato dallo stato fondamentale,

$$\langle E \rangle \simeq E_1, \tag{5.159}$$

per cui il calore specifico tende a zero a $T \to 0$.

Per quanto riguarda la pressione, si ha dalla (5.152)

$$P = \frac{2}{a} N \langle E \rangle = \frac{2}{a} N \langle E \rangle \simeq \frac{2}{a} N \frac{k T}{2} = \frac{1}{a} N k T, \tag{5.160}$$

a temperatura ambiente. Questa non è altro che l'equazione di gas unidimensoinale, $P V = N k T$.

♠ Infine, **il numero di stati quantistici** con $E \leq E_{max}$ per E_{max} grande può essere stimato facendo uso della condizione di quantizzazione di Bohr e Sommerfeld:

$$\oint dx \, p = n \, h. \tag{5.161}$$

Siccome E_{max} corrisponde a $p_{max} = \sqrt{2 \, m \, E_{max}}$, il livello massimo n_{max} è determinato dalla richiesta

$$n_{max} \, h = \left(\oint dx \, p \right)_{max} = \sqrt{2 \, m \, E_{max}} \cdot 2 \, a, \tag{5.162}$$

per cui

$$n_{max} \simeq \frac{2a\sqrt{2 \, m \, E_{max}}}{h}. \tag{5.163}$$

Questo coincide con il risultato quantistico esatto

$$E_n = \left(\frac{\pi n}{a} \right)^2 \frac{\hbar^2}{2 \, m} \leq E_{\max}, \tag{5.164}$$

$$n_{max} \simeq \frac{\sqrt{2 \, m \, a^2 E_{max}}}{\pi \hbar}. \tag{5.165}$$

5.9. Problemi

1. Al tempo $t = 0$ lo stato di una particella libera è espresso dalla funzione d'onda

$$\Psi(x,0) = A\exp\{-\frac{x^2}{a^2} + ik_0x\}$$

a) Si calcoli il fattore A e la regione dove la particella è localizzata.

b) Si determini la densità di corrente di probabilità $\mathbf{j}$.

c) Si determinino $\Psi(x,t)$, $\rho(x,t)$ e $\mathbf{j}(x,t)$.

d) Si trovino i valori di aspettazione della posizione e dell'impulso al tempo $t = 0$.

e) Si calcolino $< \Delta x^2 >$ e $< \Delta p^2 >$ al tempo $t = 0$ e si verifichi la relazione di indeterminazione per queste due quantità.

2. Una particella si trova in una buca di potenziale unidimensionale $0 \leq x \leq a$, per la quale $V = 0$ dentro la buca e $V = \infty$ al di fuori. Si risolva l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo per questo sistema.

3. Si trovino le funzioni d'onda e i livelli energetici per una particella in un potenziale $V(x)$ della forma

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per} \quad x < -a \\ -V_0 & \text{per} \quad -a \leq x \leq a \\ 0 & \text{per} \quad x > a \end{cases}$$

4. Si trovino i livelli energetici e le funzioni d'onda di un oscillatore armonico unidimensionale che è posto in un campo elettrico costante E. La carica elettrica dell'oscillatore è e.

5. Si consideri un oscillatore armonico unidimensionale nel suo n-mo livello energetico. Si trovino $< x^2 >$ e il valore di aspettazione dell'energia potenziale per questo caso.

6. Si calcoli l'energia cinetica media di un oscillatore armonico unidemensionale la cui energia è $\frac{7}{2}\hbar\omega$.

7. Si trovino i livelli energetici e le funzioni d'onda per la buca di potenziale unidimensionale Coulombiano

$$V(x) = -\frac{e^2}{|x|}.$$

8. Si studi l'evoluzione temporale del pacchetto d'onda che all'istante $t = 0$ ha la forma
$$\psi(x,0) = \pi^{-1/4}\alpha^{1/2}e^{-\alpha^2(x-a)^2/2}, \tag{5.166}$$
($\alpha \equiv \sqrt{m\omega/\hbar}$.) L'Hamiltoniana è quella dell'oscillatore armonico.

9. Disegnare la variazione dello spettro del sistema discusso nel sottocapitolo 5.6., come funzione di θ nell'intervallo, $0 \le \theta \le 2\pi$.

6. Aspetti Formali della Meccanica Quantistica

Come abbiamo visto nei capitoli precedenti, le tre principali domande della Meccanica Quantistica:

(i) come descrivere stati quantistici e come specificare un particolare stato;

(ii) come uno stato evolve nel tempo;

(iii) come descrivere le variabili dinamiche; trovare tutti i possibili valori per ogni variabile dinamica e ottenere le probabilità che la misura di una quantità fisica dia un determinato risultato,

trovano una risposta esatta e completa nell'approccio di Schrödinger. Prima di procedere ai problemi fisici più realistici dei sistemi in tre dimensioni, e elaborare le conseguenze delle regole della nuova meccanica in tutta la sua ampiezza, tuttavia, è opportuno fermarci qui a riflettere e a discutere la struttura matematica sulla quale è basata la Meccanica Quantistica con più attenzione.

In Meccanica Quantistica esiste una grande libertà di linguaggio nel modo di descrivere, sia gli stati che le variabili; i risultati fisici sono naturalmente indipendenti dal linguaggio (detto *rappresentazione*) usato. Tale libertà del linguaggio trova una certa anlogia anche in meccanica classica (soprattutto nel formalismo canonico); tuttavia l'importanza e la portata delle sue conseguenze in Meccanica Quantistica vanno molto al di là di quanto accade in meccanica classica .

La suddetta libertà della scelta delle rappresentazioni significa che i concetti come stati, operatori e evoluzioni temporali di varie quantità, vanno presentati in modo più generale e più astratto che non nella rappresentazione di Schrödinger. Le varie rappresentazioni sono collegate fra loro da cosìdette *trasformazioni unitarie*. La teoria

delle trasformazioni unitarie forniscono, a parte il chiarimento concettuale, un potente mezzo di soluzioni.

6.1. Rappresentazione delle coordinate e degli impulsi

La funzione d'onda $\psi(x,t)$ rappresenta uno stato quantistico. Più precisamente, essa va considerata come una particolare rappresentazione di uno stato quantistico "ψ" come (una sorta di) distribuzione per vari valori di x. Possiamo scrivere, infatti,

$$\begin{aligned}\psi(x,t) &= \int dx'\,\delta(x'-x)\psi(x',t) = \int dx'\,\psi_x^*(x')\psi(x',t) \\ &= \langle x|\psi\rangle, \end{aligned} \tag{6.1}$$

dove abbiamo usato la notazione di Dirac,

$$\int dx'\,\phi^*(x')\chi(x') \equiv \langle\phi|\chi\rangle. \tag{6.2}$$

Inoltre $\psi_x^*(x')$ è l'autostato della posizione con autovalore x. In (6.1) la funzione d'onda è espressa come proiezione dello stato "ψ" sugli autostati della posizione. Analogamente deve essere possibile proiettare lo stesso stato sugli autostati degli impulsi (per esempio), e considerare la funzione d'onda nella *rappresentazione degli impulsi.* Ciò è fatto ricordando che gli autostati degli impulsi sono dati da:

$$\psi_p(x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ipx\ /\hbar}, \tag{6.3}$$

i.e.,

$$\psi(p,t) = \langle p|\psi\rangle = \int dx'\,\psi_p(x')^*\psi(x',t). \tag{6.4}$$

In altre parole la traduzione dalla rappresentazione delle coordinate alla rappresentazione degli impulsi equivale ad una trasformazione di Fourier.

Per esempio, l'autostato della posizione con autovalore x_0 è, nella rappresentazione degli impulsi,

$$\langle p|x_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{-ipx_0/\hbar}, \tag{6.5}$$

mentre l'autostato dell'impulso con autovalore p_0

$$\langle x|p_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_0x/\hbar} \tag{6.6}$$

viene tradotto a

$$\langle p|p_0\rangle = \delta(p - p_0). \tag{6.7}$$

Infine, l'n-simo stato stazionariondell'oscillatore armonico "ψ_n"

$$\langle x|n\rangle = \psi_n(x) = C_n H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2/2} \tag{6.8}$$

(vedi Cap. 4.) è descritto, nella rappresentazione degli impulsi, dalla funzione d'onda

$$\psi(p) = \langle p|n\rangle = \int dx\, \langle p|x\rangle\langle x|n\rangle = \frac{C_n}{\alpha\hbar^{1/2}}(-i)^n H_n(p/\alpha\hbar) e^{-p^2/2\alpha^2\hbar^2} : \tag{6.9}$$

la trasformata di Fourier della funzione d'onda (6.8).

Nella rappresentazione degli impulsi l'impulso è rappresentato da un operatore triviale (numero) $\hat{p} = p$, mentre l'operatore della posizione diventa

$$\hat{x} = +i\hbar\frac{\partial}{\partial p}. \tag{6.10}$$

Si noti la differenza del segno rispetto all'espressione dell'operatore dell'impulso nella rappresentazione usuale. Tale segno è necessario perché valga la relazione fondamentale

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \tag{6.11}$$

Questa relazione è infatti valida in qualsiasi rappresentazione.

6.2. Bra e Ket, Spazio di Hilbert

La discussione precedente mette in chiara luce il fatto importante dal punto di vista concettuale: lo stato quantistico è descritto dal raggio di vettori (chiamato *ket*),

$$|\psi\rangle. \tag{6.12}$$

(Inoltre è conveniente introdurre una sorta di vettore coniugato, $\langle\psi|$ chiamato *bra*. Questi terminologie sono stati inventate da Dirac, dalla parola "bracket" in inglese.) La descrizione dello stato "ψ" in termini di una funzione complessa (per esempio) non è che una delle possibili *rappresentazioni*. Gli operatori, equazione del moto, ecc., vanno definiti nello spazio dei tali vettori astratti. In seguito studieremo prima le proprietà generali di questo spazio, lasciando lo studio delle relazioni tra le varie rappresentazioni ai sottocapitoli successivi.

Le proprietà richieste allo spazio $\mathcal{H}$ (dei vettori che rappresentano i possibili stati quantistici di un determinato sistema) sono:

A. $\mathcal{H}$ è uno spazio vettoriale;

B. In $\mathcal{H}$ è definito il prodotto interno (scalare) $\langle\chi|\phi\rangle$ tra due vettori, che è un numero complesso.

C. $\mathcal{H}$ è uno spazio completo;

D. $\mathcal{H}$ è uno spazio separabile.

Uno spazio che soddisfano queste proprietà è chiamato *spazio di Hilbert.* (Il concetto di spazio di Hilbert è stato introdotto da D. Hilbert ($\sim$1910) come una generalizzazione dello spazio Euclideo n dimensionale R^n (con elementi $(x_1, x_2, \ldots x_n)$) al caso $n \to \infty$. Molte delle proprietà degli spazi di Hilbert sono di conseguenza generalizzazioni naturali di quelle in spazi Euclidei.)

A. $\mathcal{H}$ è uno spazio vettoriale (in seguito scriveremo spesso semplicemente ψ, ϕ, ecc. al posto di $|\psi\rangle$, $|\phi\rangle$, ecc. :)

$$\psi, \phi \in \mathcal{H} \to c\psi + d\phi \in \mathcal{H}, \tag{6.13}$$

dove c, d sono numeri complessi (principio di sovrapposizione). In altre parole, in $\mathcal{H}$ la somma dei vettori e la moltiplicazione con numeri complessi sono definiti, con le seguenti proprietà:

$$\begin{aligned} \psi + \phi &= \phi + \psi; \\ (\psi + \phi) + \chi &= \psi + (\phi + \chi) \\ c(\psi + \phi) &= c\psi + c\phi, \\ (cd)\psi &= c(d\psi) \\ 0 \cdot \psi &= \mathbf{0} \\ 1 \cdot \psi &= \psi. \end{aligned} \tag{6.14}$$

Si noti in particolare che esiste un vettre nullo, $\psi - \psi = \mathbf{0}$. I vettori $\psi_1, \psi_2, \ldots \psi_k$ sono *linearmente indipendenti* se

$$c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \ldots + c_k\psi_k = 0 \tag{6.15}$$

implica

$$c_1 = c_2 = \ldots = c_k = 0. \tag{6.16}$$

B. Per ogni coppia di vettori in $\mathcal{H}$, ψ e ϕ, è definito il loro prodotto scalare $\langle\phi|\psi\rangle \in \mathbf{C}$ (un numero complesso) tale che

$$\begin{aligned} \langle\phi|c_1\psi_1 + c_2\psi_2\rangle &= c_1\langle\phi|\psi_1\rangle + c_2\langle\phi|\psi_2\rangle; \\ \langle\phi|\psi\rangle^* &= \langle\psi|\phi\rangle \\ \langle\psi|\psi\rangle &\geq 0, \quad (= 0, \quad \textit{se e solo se} \quad |\psi\rangle = 0). \end{aligned} \tag{6.17}$$

Si noti che la prima e la seconda relazioni implicano che

$$\langle c\phi|\psi\rangle = c^*\langle\phi|\psi\rangle. \tag{6.18}$$

In letteratura si trovano a volte notazioni diverse da quella usata qui: per esempio (ψ, ϕ) al posto di $\langle\phi|\psi\rangle$.

Nella rappresentazione delle coordinate il prodotto scalare tra due vettori ψ e ϕ prende la forma esplicita:

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int dq\, \phi^*(q)\psi(q). \tag{6.19}$$

L'ultima delle proprietà sopra ci permette di introdurre la *norma* di un vettore,

$$\|\psi\| \equiv \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}. \tag{6.20}$$

L'introduzione della norma - la grandezza di ogni vettore - in $\mathcal{H}$, implica che si può definire la *distanza* tra due vettori ψ e ϕ in modo naturale:

$$\|\psi - \phi\| = \sqrt{\langle\psi - \phi|\psi - \phi\rangle}. \tag{6.21}$$

$\mathcal{H}$ è dunque uno spazio *metrico*. In tale spazio, si può definire il concetto di *limite* di una successione, $\{\psi_n\} = \psi_1, \psi_2, \ldots$ col criterio di Cauchy: se ogni $\epsilon > 0$ esiste un numero intero $N(\epsilon)$ tale che per $n, m > N(\epsilon)$ vale

$$\|\psi_n - \psi_m\| < \epsilon, \tag{6.22}$$

allora la successione converge.

Nota sulla disuguaglianza triangolare Ogni definizione di distanza deve essere tale che per tre punti qualsiasi dello spazio (che posono essere scelti $\mathbf{0}$, ψ e ϕ) valga

$$\|\psi - \phi\| \leq \|\psi\| + \|\phi\|, \tag{6.23}$$

(dove l'eguaglianza è valida se e solo se $c_1\psi = c_2\phi, \quad c_1, c_2 \in \mathbf{C}$.)

La dimostrazione che l'(6.23) è infatti soddisfatta, non è difficile. Si osservi prima

$$\langle\psi-\phi|\psi-\phi\rangle=\|\psi\|^2+\|\phi\|^2-2\mathrm{Re}\langle\phi|\psi\rangle. \tag{6.24}$$

Ma per un numero complesso qualsiasi vale

$$-\mathrm{Re}\langle\phi|\psi\rangle\leq|\langle\phi|\psi\rangle|, \tag{6.25}$$

perciò si avrà la dimostrazione se si può provare la seguente disuguaglianza (disuguaglianza di Schwarz):

$$|\langle\phi|\psi\rangle|\leq\|\phi\|\|\psi\|. \tag{6.26}$$

Per provare la (6.26), basta considerare un vettore,

$$\tilde{\phi}\equiv\phi-\psi\cdot\frac{\langle\psi|\phi\rangle}{\|\psi\|^2}. \tag{6.27}$$

La (6.26) segue semplicemente dal fatto che la norma di questo vettore è positivo semidefinito.

C. $\mathcal{H}$ è completo nel senso che ogni successione $\psi_1,\psi_2,\ldots$ che soddisfa il criterio di Cauchy convege in $\mathcal{H}$: cioè $\lim_{n\to\infty}\psi_n\equiv\psi\in\mathcal{H}$. (Nota: l'insieme $(0,1)$ non è completo. Per esempio $lim_{n\to\infty}(1/n)=0\notin(0,1)$.)

D. $\mathcal{H}$ è separabile. Cioè esiste un sottoinsieme (base) numerabile $S\subset\mathcal{H}$, denso dapperttutto in $\mathcal{H}$. In altre parole ogni vettore $\psi\in\mathcal{H}$ è il limite di una successione $\{\phi_n\}$ in S. (Nota: L'insieme di numeri razionali forma una base numerabile e densa dapperttutto nello spazio dei numeri reali, perciò **R** è separabile.)

La conseguenza più importante di $A.-D.$ è l'esistenza di un sistema completo e ortonormale dei vettori in $\mathcal{H}$, $\{\psi_n\}$. In altre parole, ogni vettore in $\mathcal{H}$ può essere scritto come

$$\psi=\lim_{N\to\infty}\sum_{n=0}^{N}c_n\psi_n\equiv\sum c_n\psi_n \tag{6.28}$$

dove i coefficienti di sviluppo c_n sono dati da

$$c_n=\langle\psi_n|\psi\rangle, \tag{6.29}$$

cioè per ogni vettore è valida la relazione

$$|\psi\rangle=\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi\rangle. \tag{6.30}$$

Questa equivale a

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = \mathbf{1}, \tag{6.31}$$

la relazione di completezza, già vista nel Cap.4..

Si noti che in uno spazio di Hilbert, il numero massimo di vettori linearmente indipendenti (detto *dimensione* dello spazio) o è finito o è infinito. Nel primo caso, le proprietà $C.$ e $D.$ sono automaticamente soddisfatte e quindi triviali. Viceversa per gli spazi di Hilbert di dimensione infinita, le richieste $C.$ e $D.$ sono fondamentali.

6.3. Operatori, Variabili dinamiche e lo spettro

Gli operatori sono ora definiti anche essi nello spazio di Hilbert astratto,

$$A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}. \tag{6.32}$$

Il dominio di un operatore A, $\mathcal{D}(A)$, è definito da

$$\psi \in \mathcal{D}(A) \subset \mathcal{H}, \qquad \text{se} \quad A\psi \in \mathcal{H}. \tag{6.33}$$

Se per un vettore ψ, esiste un vettore $\eta \in \mathcal{H}$ tale che

$$\langle A\phi|\psi\rangle = \langle\phi|\eta\rangle, \tag{6.34}$$

per qualsiasi $\phi \in \mathcal{D}(A)$, allora

$$A^\dagger|\psi\rangle \equiv |\eta\rangle, \tag{6.35}$$

e di conseguenza,

$$\langle A\phi|\psi\rangle = \langle\phi|A^\dagger|\psi\rangle. \tag{6.36}$$

L'esistenza del vettore η definisce $\mathcal{D}(A^\dagger)$. L'operatore $A^\dagger$ è detto coniugato Hermitiano dell'operatore A. Dalla definizione segue larelazione,

$$\langle\phi|A^\dagger|\psi\rangle = (\langle\psi|A|\phi\rangle)^*. \tag{6.37}$$

Un operatore con la proprietà,

$$A^\dagger = A, \tag{6.38}$$

è detto *operatore Hermitiano*; se, in più

$$\mathcal{D}(A^\dagger) = \mathcal{D}(A) \tag{6.39}$$

tale operatore è *autoaggiunto*. Per un operatore autoaggiunto vale

$$\langle\psi|A|\psi\rangle = \langle\psi|A|\psi\rangle^*, \quad \forall\psi \in \mathcal{D}(A), \tag{6.40}$$

il suo valor medio in uno stato qualsiasi, e perciò ogni suo autovalore, è reale. Per *postulato*, gli operatori che corrispondono alle variabili dinamiche sono autoaggiunti. Il valor d'aspettazione di una classe di operatore Hermitiano del tipo, $A = B^\dagger B$, è semipositivo definito:

$$\langle\psi|B^\dagger B|\psi\rangle \geq 0. \tag{6.41}$$

Lo *spettro* di un operatore autoaggiunto A è l'insieme di suoi autovalori propri (autovalori discreti) e autovalori impropri (autovalori continui): I primi corrispondono ai valori λ tale che

$$(A - \lambda_m)|\psi_m\rangle = 0; \quad \|\psi_m\| = 1, \quad m = 0, 1, 2, \ldots; \tag{6.42}$$

per lo spettro continuo la condizione è sostituita dalla seguente criterio detto *criterio di Weyl*: il valore λ fa parte dello spettro di un operatore A se e solo se esiste una successione ψ_n, tale che

$$\lim_{n\to\infty} \|A\psi_n - \lambda\psi_n\| = 0, \quad \|\psi_n\| = 1 \tag{6.43}$$

Per esempio, nel caso di operatore dell'impulso di una particella libera, l'esistenza della successione

$$\psi_n = \frac{1}{\pi^{1/4}n^{1/2}} e^{ipx/\hbar} e^{-x^2/2n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{6.44}$$

dimostra che tutti i valori reali fanno parte dello spettro dell'operatore $p = -i\hbar(d/dx)$. Analogamente, per l'operatore della posizione, si ha

$$\lim_{n\to\infty} \|(x - x_0)\psi_n\| = 0, \tag{6.45}$$

per la successione

$$\psi_n = (\frac{2n}{\pi})^{1/4} e^{-n(x-x_0)^2}. \tag{6.46}$$

Esercizio: Si dimostri che la (6.43) è infatti soddisfatta dall'operatore $p = -i\hbar(d/dx)$ con la successione (6.44) e con $\lambda = p$. Si verifichi la (6.45). ♠

Infine, il teorema spettorale asserisce che per ogni operatore autoaggiunto O esiste un insieme di autovettori (propri e impropri) $\{\lambda_n, \lambda\}$ tale che

$$\mathbf{1} \;\; = \;\; \int d\lambda \, |\lambda\rangle\langle\lambda| + \sum_n |n\rangle\langle n|,$$

$$
\begin{aligned}
O &= \int d\lambda\,\lambda\,|\lambda\rangle\langle\lambda| + \sum_n \lambda_n |n\rangle\langle n|, \\
|\psi\rangle &= \int d\lambda\,|\lambda\rangle\langle\lambda|\psi\rangle + \sum_n |n\rangle\langle n|\psi\rangle, \quad \forall\psi \in \mathcal{H}
\end{aligned}
\tag{6.47}
$$

(vedi la (4.101)).

Queste proprietà garantiscono la consistenza del postulato della Meccanica Quantistica, (4.32), (4.83). Infatti, dalle formule delle probabilità (che la misura della quantità O dà o dei valori tra λ e $\lambda + d\lambda$, oppure uno degli autovalori discreti, λ_n):

$$
P(\lambda)d\lambda = |\langle\lambda|\psi\rangle|^2; \quad P_n = |\langle n|\psi\rangle|^2, \tag{6.48}
$$

si ha per la probabilità totale,

$$
\int P(\lambda)d\lambda + \sum_n P_n = \langle\psi|\,\{\int d\lambda\,|\lambda\rangle\langle\lambda| + \sum_n |n\rangle\langle n|\,\}\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1, \tag{6.49}
$$

come ci si aspetta.

6.4. Trasformazioni unitarie

Così come gli stati sono definiti nello spazio di Hilbert astratto, in modo indipendente dalla particolare rappresentazione, anche le variabili dinamiche vanno definite come operatori (astratti) in tale spazio. Le quantità fisiche sono associate a quantità del tipo $\langle\phi|O|\psi\rangle$ che sono numeri complessi, e sono indipendenti dalla rappresentazione. La grande libertà dei linguaggi (rappresentazioni) in Meccanica Quantistica accennata nell'Introduzione di questo Capitolo si manifesta come arbitrarietà della particolare rappresentazione per gli stati e per gli operatori: le relazioni tra diverse rappresentazioni sono fornite da *trasformazioni unitarie*.

Consideriamo un generico elemento di matrice

$$
\langle\phi|O|\psi\rangle \tag{6.50}
$$

di un generico operatore O. Sia U un operatore dotato dell'inverso U^{-1}, tale che

$$
U^\dagger U = U U^\dagger = \mathbf{1}; \tag{6.51}
$$

cioè

$$
U^\dagger = U^{-1}. \tag{6.52}
$$

Un operatore con questa proprietà è chiamato *unitario.* Riscriviamo ora (6.50) inserendo due volte l'operatore di identità $\mathbf{1} = U^\dagger U$:

$$\langle\phi|O|\psi\rangle = \langle\phi|U^\dagger U O U^\dagger U|\psi\rangle = \langle\tilde{\phi}|\tilde{O}|\tilde{\psi}\rangle, \tag{6.53}$$

dove

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}\rangle &\equiv U|\psi\rangle; \quad |\tilde{\phi}\rangle \equiv U|\phi\rangle; \\ \tilde{O} &\equiv U O U^\dagger. \end{aligned} \tag{6.54}$$

Si noti che la norma dello stato rimane invariante:

$$\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle = \langle\psi|U^\dagger U|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle. \tag{6.55}$$

La trasformazione degli stati e degli operatori definita da (6.53), (6.54) è chiamata *trasformazione unitaria.*

Poiché tutte le quantità fisiche trattate in Meccanica Quantistica si riducono a qualche combinazione di elementi di matrice del tipo (6.50), la teoria è invariante per trasformazioni unitarie arbitrarie.

In altre parole, gli stati e operatori in Meccanica Quantistica sono definiti a meno di trasformazioni unitarie. La trasformazione dalla rappresentazione delle posizioni a quella degli impulsi discussa in Sez. 6.1. è un esempio di trasformazione unitaria.

Un risultato significativo della meccanica classica (Cap.2.), è che l'evoluzione temporale $q(t), p(t) \to q(t+dt), p(t+dt)$ è una *trasformazione canonica.* Esiste un risultato analogo in Meccanica Quantistica: l'evoluzione temporale del sistema in Meccanica Quantistica è una trasformazione unitaria,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle. \tag{6.56}$$

Si noti che la (6.56) è infatti la soluzione formale dell'equazione di Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle, \quad |\psi(t)\rangle|_{t=0} = |\psi(0)\rangle : \tag{6.57}$$

Nota. Per ogni operatore Hermitiano A, $(A^\dagger = A)$, l'operatore e^{iA} è unitario. Infatti,

$$(e^{iA})^\dagger = e^{-iA} \ = e^{-iA}, \tag{6.58}$$

perciò

$$(e^{iA})^\dagger e^{iA} = \mathbf{1}. \tag{6.59}$$

6.5. Schema di Schrödinger e schema di Heisenberg

La precedente osservazione ci permette di studiare l'evoluzione temporale del sistema in Meccanica Quantistica da un nuovo punto di vista. Infatti, consideriamo una particolare trasformazione unitaria dipendente dal tempo,

$$U(t) = e^{iHt/\hbar} : \tag{6.60}$$

lo stato e l'operatore generico O sono dati da:

$$\psi_H = U(t)|\psi(t)\rangle = e^{iHt/\hbar}|\psi(t)\rangle = |\psi(0)\rangle; \tag{6.61}$$

$$O_H(t) = U(t)OU(t)^\dagger = e^{iHt/\hbar}Oe^{-iHt/\hbar}. \tag{6.62}$$

L'elemento di matrice è naturalmente invariante per tale trasformazione:

$$\langle\psi(t)|O|\psi(t)\rangle = \langle\psi_H|O_H(t)|\psi_H\rangle, \tag{6.63}$$

ma ora l'evoluzione temporale del sistema è descritto in modo nuovo. Infatti, per costruzione il vettore ket è indipendente dal tempo nel nuovo schema! L'evoluzione temporale non 'e più descritto dall'equazione di Schrödinger; essa risiede invece nella dipendenza temporale non banale di operatori. L'equazione del moto per un operatore generico O, indipendente dal tempo nella usuale base, si ottiene dalla (6.62) ed è:

$$i\hbar\frac{d}{dt}O_H = [O_H, H]. \tag{6.64}$$

La (6.64) è nota come *equazione di Heisenberg.* (cfr. l'eq.(2.14) di Sec.2..)

La descrizione dell'evoluzione temporale del sistema in Meccanica Quantistica basata su (6.61), (6.62), (6.64) è chiamata *schema di Heisenberg* (o rappresentazione di Heisenberg); la descrizione usuale basata sull'equazione di Schrödinger è chiamata *schema di Schrödinger* (o rappresentazione di Schrödinger). Ad un istante ($t = 0$) i due schemi coincidono:

$$O_H(0) = O; \quad |\psi_H\rangle = |\psi(0)\rangle. \tag{6.65}$$

Un fatto importante è che il commutatore fondamentale (a tempi uguali) è lo stesso a qualsiasi istante e indipendente dall'Hamiltoniana:

$$[x_{iH}(t), p_{jH}(t)] = i\hbar\delta_{ij}. \tag{6.66}$$

La (6.66) segue da $[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}$: infatti,

$$[x_{iH}(t), p_{jH}(t)] = [e^{iHt/\hbar}x_i e^{-iHt/\hbar}, e^{iHt/\hbar}p_j e^{-iHt/\hbar}] = e^{iHt/\hbar}[x_i, p_j]e^{-iHt/\hbar} = i\hbar\delta_{ij}. \tag{6.67}$$

Si noti che il commutatore usuale nello schema di Schrödinger può essere visto un caso particolare (per $t = 0$) di (6.67). Il fatto che il commutatore fondamentale prende la stessa forma a qualsiasi istante del tempo, è essenziale per la consistenza dell'intera costruzione della Meccanica Quantistica: un istante particolare (per es. $t = 0$) non può avere nessun significato speciale, vista l'uniformità del tempo.

Vice versa, i commutatori a tempi non uguagli,

$$[x_{iH}(t), p_{jH}(t')], \quad [x_{iH}(t), x_{jH}(t')], \quad [p_{iH}(t), p_{jH}(t')], \tag{6.68}$$

dipendono dalla dinamica del sistema; non sono in generale quelli che si aspettano da quelli nello schema di Schrödinger.

Esercizio: Si calcoli il commutatore a tempi non uguagli $[x_H(t), x_H(0)]$ per una particella libera in una dimensione. (Risposta: $[x_H(t), x_H(0)] = -i\hbar t/m$.)

6.6. Stati misti e matrice densità

La descrizione in termini di funzione d'onda è una descrizione completa del sistema in Meccanica Quantistica. Ci sono delle situazioni, tuttavia, nelle quali tale descrizione o non è possibile o non è richiesta. Tale situazione sorge, per esempio, nella descrizione di un sottosistema di un sistema più grande: avendo solo una parte delle variabili dinamiche non è possibile descrivere il sottosistema con una funzione d'onda. Un'altro importante esempio dei casi in cui dovremmo abbandonare la descrizione in termini di funzioni d'onda, riguarda i sistemi di molti gradi di libertà (sistemi macroscopici, solidi, gas, ecc.). In questi casi è ovviamente impossibile avere la completa conoscenza della funzione d'onda di (tipicamente) 10^{23} molecole: si dovrà lavorare con quantità mediate in vari modi.

Consideriamo prima un sistema chiuso Σ e un suo sottosistema, S. Siano x le variabili in S; q il resto delle variabili in Σ/S. In generale, anche se il sistema totale è descritto da una funzione d'onda $\psi(q, x)$,

$$\psi(q, x) \neq \psi_S(x)\psi_{\Sigma/S}(q) : \tag{6.69}$$

il sottosistema S non ha funzione d'onda. Come calcolare allora il valore d'aspettazione di un operatore $\hat{f}_x$ che si riferisce al sottosistema? Secondo la regola standard,

$$\langle f \rangle = \int dq\, dx\, \psi^*(q,x) \hat{f}_x \psi(q,x), \tag{6.70}$$

dove l'operatore agisce solo sulla dipendenza da x della funzione d'onda. Definiamo ora

$$\rho(x;x') \equiv \int dq\, \psi(q,x) \psi^*(q,x'), \tag{6.71}$$

chiamata *matrice densità*. Il valor medio è dato allora da:

$$\langle f \rangle = \int dx\, \{\hat{f}_x \rho(x;x')\}_{x'=x}. \tag{6.72}$$

La necessità di tenere x e x' distinte nella definizione di $\rho(x;x')$ è evidente: nella (6.72) $\hat{f}_x$ deve agire prima sulla dipendenza da x della matrice densità; va messa $x = x'$ solo dopo tale operazione.

La matrice densità è Hermitiana (considerando x e x' come indici di una matrice):

$$\rho(x;x')^* = \rho(x';x). \tag{6.73}$$

Inoltre essa obbedisce ad una proprietà importante

$$\mathrm{Tr}\, \rho = \int dx\, \rho(x;x) = 1. \tag{6.74}$$

Quest'ultimi segue dalla condizione di normalizzazione della funzione d'onda $\psi(q,x)$.

Gli stati descritti da una matrice densità sono chiamati *stati misti*; quelli descritti da una funzione d'onda sono chiamati *stati puri*.

Il concetto di stato misto è più generale di quello di stato puro, descritto da funzioni d'onda. Tanto è vero che ogni stato puro può essere considerato uno stato misto di particolare tipo, ma non vice versa. Per uno stato puro, la matrice densità è data semplicemente da (considerando $S = \Sigma$),

$$\rho(x;x') = \psi(x) \psi^*(x'). \tag{6.75}$$

La matrice densità nel caso puro ha una proprietà speciale:

$$\rho^2(x,x') \equiv \int dx''\, \rho(x;x'')\, \rho(x'';x') = \rho(x;x'). \tag{6.76}$$

Per varie applicazioni è più conveniente usare una base generica $|n\rangle$ anziché la base $|x\rangle$ adoperata finora. Riscriviamo (6.70) come

$$\begin{aligned}
\langle f \rangle &= \int dq\, dx\, \langle \psi | q, x\rangle \hat{f}_x \langle q, x | \psi \rangle \\
&= \int dq\, dx\, \langle \psi | q, x\rangle \langle q, x | \hat{f} | \psi \rangle \\
&= \langle \psi | \hat{f} | \psi \rangle \\
&= \int dq\, dq' \sum_n \sum_m \langle \psi | q, n\rangle \langle q, n | \hat{f} | q', m\rangle \langle q', m | \psi \rangle \\
&= \int dq \sum_n \sum_m \langle \psi | q, n\rangle \langle n | \hat{f} | m\rangle \langle q, m | \psi \rangle, \qquad (6.77)
\end{aligned}$$

dove abbiamo usato più volte la relazione di completezza, nonché il fatto che l'operatore $\hat{f}$ non agisce su q per cui $\langle q, n|\hat{f}|q', m\rangle = \langle n|\hat{f}|m\rangle \delta(q-q')$. Definendo ora la matrice densità

$$\rho_{mn} \equiv \int dq\, \langle q, m|\psi\rangle \langle \psi | q, n\rangle, \qquad (6.78)$$

e l'elemento di matrice

$$f_{nm} = \langle n|\hat{f}|m\rangle, \qquad (6.79)$$

il valore d'aspettazione si esprime semplicemente:

$$\langle f \rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho f). \qquad (6.80)$$

Si noti che la quantità $\langle q, n|\psi\rangle$ che appare nell'eq.(6.77) ha un significato semplice: da

$$\begin{aligned}
\psi(q, x) &= \sum_n c_n(q) \psi_n(x) \\
\to c_n(q) &= \int dx\, \psi_n^*(x) \psi(q, x) = \int dx\, \langle n|x\rangle \langle q, x|\psi\rangle = \langle q, n|\psi\rangle : \qquad (6.81)
\end{aligned}$$

cioè $\langle q, n|\psi\rangle$ non è altro che il coefficiente di sviluppo della funzione d'onda del sistema totale Σ in termini di base ortonormale $\{\psi_n(x)\}$ scelto per descrivere il sottosistema S.

Esiste una relazione semplice tra la matrice densità nella base x (6.71) e quella nella base generica (6.78):

$$\rho(x; x') = \sum_{n,m} \psi_n(x) \rho_{nm} \psi_m^*(x\ ). \qquad (6.82)$$

La matrice densità è caratterizzata dalle seguenti proprietà generali:

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1; \tag{6.83}$$

$$\rho^\dagger = \rho; \quad \text{(Hermiticità)} \tag{6.84}$$

$$0 \le \rho_{mm} \le 1; \tag{6.85}$$

$$|\rho_{mn}|^2 \le \rho_{mm}\,\rho_{nn}. \tag{6.86}$$

Le proprietà (6.83)-(6.85) sono ovvie. Per dimostrare l'ultima proprietà si noti che (vedi (6.78))

$$\sum_{mn} \xi_m^* \rho_{mn} \xi_n \ge 0, \tag{6.87}$$

per qualsiasi vettore ξ_n. Scegliendo ξ tale che soltanto l'n-sima e l'm-sima componente siano non nulli, si avrà la disuguaglianza sopra per la sottomatrice 2×2. In particolare, questa relazione è valida per gli autovettore ξ di

$$\begin{pmatrix} \rho_{mm} & \rho_{mn} \\ \rho_{nm} & \rho_{nn} \end{pmatrix}. \tag{6.88}$$

Ne segue che

$$\det \begin{vmatrix} \rho_{mm} - \lambda & \rho_{mn} \\ \rho_{nm} & \rho_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad \to \quad \lambda \ge 0. \tag{6.89}$$

Cioè, l'equazione

$$f(\lambda) = \lambda^2 - (\rho_{mm} + \rho_{nn})\lambda + \rho_{mm}\rho_{nn} - \rho_{mn}\rho_{nm} = 0 \tag{6.90}$$

ha le radici che sono semipositivi definiti. In particolare, $f(0) \ge 0$, visto che $f'(0) < 0$, cioè

$$\rho_{mm}\rho_{nn} - \rho_{mn}\rho_{nm} = \rho_{mm}\rho_{nn} - |\rho_{nm}|^2 \ge 0. \tag{6.91}$$

Infine, nel caso di uno stato puro, con la funzione d'onda

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \tag{6.92}$$

la matrice densità ha una particolare forma con elementi

$$\rho_{nm} = c_n c_m^*, \tag{6.93}$$

come si verifica facilmente usando (6.75) e (6.82). Più generalmente, uno stato è puro se e solo se la relazione

$$\rho^2 = \rho \tag{6.94}$$

è soddisfatta dalla matrice densità.

Esercizio: Dimostrate (6.94) partendo dalla (6.82), e facendo uso della (6.76) e della relazione di completezza. Si verifichi che la (6.93) soddisfa (6.94).

Come abbiamo accennato all'inizio, un'importante classe di applicazione della matrice densità riguarda la fisica statistica. In fisica statistica, il grande numero di gradi di libertà ci costringe ad un trattamento statistico (Boltzman).

La matrice densità $\rho_{mn} = w_{mn}$ in questi casi è chiamata *matrice statistica.* Sia W_i la probabilità (nel senso statistico) che uno dei sistemi microscopici (per es. un atomo) si trovi nell'i-simo stato quantistico,

$$|\psi^{(i)}(t)\rangle = \sum_n a_n^i(t)|\psi_n\rangle, \tag{6.95}$$

dove $\{\psi_n\}$ è una base ortonormale generica (e indipendente dal tempo), scelta una volta per tutte. Sopponiamo inoltre che le probabilità statistiche per i-simo stato siano note. Per esempio, se si tratta di un insieme canonico a temperatura T, e se gli stati $|\psi^{(i)}\rangle$ sono autostati dell'energia, allora

$$W_i = e^{-E_i/kT}/\mathcal{N}, \quad \sum_i W_i = 1, \tag{6.96}$$

dove $\mathcal{N}$ è la funzione di partizione, $\mathcal{N} = \sum_i e^{-E_i/kT}$. Tuttavia, la discussione qui è generale e valida per qualsiasi tipo di distribuzione statistica.

Il valor medio di un operatore f è dunque dato da:

$$\begin{aligned} \langle f\rangle &= \sum_i W_i\,\langle\psi^{(i)}|f|\psi^{(i)}\rangle \\ &= \sum_i\sum_{m,n} W_i\,a_m^{(i)*}a_n^{(i)}f_{mn} \\ &= \sum_{m,n}\rho_{nm}f_{mn} = \mathrm{Tr}\,(\rho\,\mathbf{f}), \end{aligned} \tag{6.97}$$

dove abbiamo introdotto la matrice densità (statistica)

$$\rho_{nm} = \sum_i W_i\,a_m^{(i)*}a_n^{(i)}. \tag{6.98}$$

Osserviamo che la media definita in (6.97) si riferisce ad una *media statistica della media quantistica.* Alla matrice statistica viene assegnato un ruolo fondamentale nella meccanica statistica quantistica.

Si osservi che, grazie alla positività $W_i \geq 0$ della probabilità classica, la matrice densità definita qui soddisfa le stesse proprietà (6.83)-(6.86) ottenute prima dalla considerazione dei sottosistemi di un sistema più grande. In ambedue i casi, l'apparizione della matrice densità riflette l'ignoranza da parte nostra, che è rappresentata dalle variabili q nei primi casi; e dalle probabilità statistiche W_i nei secondi.

L'evoluzione temporale della matrice densità segue dal fatto che $|\psi^{(i)}(t)\rangle$ obbedisce all'equazione di Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi^{(i)}(t)\rangle = H|\psi^{(i)}(t)\rangle. \tag{6.99}$$

Poiché

$$a_n^{(i)}(t) = \langle\psi_n|\psi^{(i)}(t)\rangle, \tag{6.100}$$

abbiamo

$$i\hbar\dot{a}_n^{(i)}(t) = \langle\psi_n|H|\psi^{(i)}(t)\rangle = \sum_k a_k^{(i)} H_{nk}. \tag{6.101}$$

Analogamente

$$-i\hbar\dot{a}_m^{(i)*}(t) = \langle\psi^{(i)}(t)|H|\psi_m\rangle = \sum_k a_k^{(i)*} H_{km}. \tag{6.102}$$

Si ha dunque per la matrice densità (6.98):

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho_{nm} &= \sum_i W_i \sum_k (a_m^{(i)*} H_{nk} a_k^{(i)} - a_k^{(i)*} H_{km} a_n^{(i)}) \\ &= \sum_k (H_{nk}\rho_{km} - \rho_{nk}H_{km}) = [\mathbf{H}, \rho]_{nm}. \end{aligned} \tag{6.103}$$

Questa equazione sostituisce, per gli stati misti, l'equazione di Schrödinger o l'equazione di Heisenberg (nello schema di Heisenberg). Formalmente l'eq.(6.103) assomiglia all'equazione di Heisenberg; si noti tuttavia una curiosa (e ben nota) differenza di segno nelle due equazioni.

Polarizzazioni del fotone

Per illustrare l'uso della matrice densità, consideriamo gli stati del fotone, tralasciando tutte le altre proprietà (l'impulso, l'energia, ecc.) e concentrando la nostra attenzione esclusivamente sugli stati di polarizzazione. Il fatto empiricamente noto che ci sono due componenti di luce con determinati valori di lunghezza d'onda o frequenza, può essere interpretato come presenza di *due stati quantistici* $|1\rangle$ e $|2\rangle$ del fotone (con l'impulso dato). $|1\rangle$ e $|2\rangle$ possono essere presi come due stati di polarizzazioni lineari (e ortogonali); due stati di polarizzazione circolari, ecc.

Uno stato *puro* generico sarà descritto dalla funzione d'onda,

$$|\psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle \equiv \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \tag{6.104}$$

dove abbiamo introdotto una notazione vettoriale

$$|1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \tag{6.105}$$

$$\langle 1| = (1\,0); \quad \langle 2| = (0\,1), \tag{6.106}$$

e c_2, c_2 sono numeri comlessi sottoposti alla condizione di normalizzazione

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \tag{6.107}$$

I due stati di base sono ortonarmali:

$$\langle 1|1\rangle = \langle 2|2\rangle = 1; \quad \langle 1|2\rangle = \langle 2|1\rangle = 0. \tag{6.108}$$

Nella notazione (6.106) tale proprietà sono esplicite.

Si noti che in questo sistema lo spazio di Hilbert contiene solo due vettori (kets) linearmente indipendenti (sebbene il numero degli elementi fosse infinito). In questo senso, il sistema di un fotone (dove la polarizzazione è l'unica variabile dinamica) è un tipico esempio di *sistema a due livelli o a due stati*, di cui la Natura è abbondantemente dotata. Altri esempi sono il sistema di spin (il momento angolare intrinseco) di una particella nel caso di spin 1/2 (e.g. elettrone; vedi il capitolo successivo); i due stati fondamentali della molecola di ammoniaca (NH^3); gli stati fondamentali dello ione della molecola di idrogeno, H_2^+, ecc. Nonostante la loro semplicità, i sistemi a due stati illustrano molti aspetti caratteristici della meccanica quantistica.

Per esempio, la misura della polarizzazione nello stato (6.104) risulterà il fotone polarizzato nella direzione 1 con probabilità $|c_1|^2$ e nella direzione 2 con probabilità $|c_2|^2$. (Vedi il Cap. 4..) Tutti gli operatori del sistema (in particolare, l'Hamiltoniana) sono semplicemente matrici hermitiane 2×2.

L'operatore che "misura" la polarizzazione nella direzione 1 e quella nella direzione 2, agiscono secondo la regola:

$$P_1|1\rangle = |1\rangle; P_1|2\rangle = 0; \quad P_2|2\rangle = |2\rangle; P_2|1\rangle = 0: \tag{6.109}$$

nella notazione vettoriale-matriciale,

$$P_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad P_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6.110}$$

La matrice densità nel caso dello stato puro (6.104) è data da

$$\rho = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1 c_2^* \\ c_1^* c_2 & |c_2|^2 \end{pmatrix}. \tag{6.111}$$

La situazione corrispondente a uno stato misto si presenta quando si ha un fascio di fotone parzialmente polarizzato, o non polarizzato. Un fascio non polarizzato è descritto dalla matrice densità,

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{6.112}$$

di modo che la media della polarizzazione 1 o 2 è, rispettivamente,

$$< P_1 >= \mathrm{Tr}\,(P_1\,\rho) = \frac{1}{2}; \quad < P_2 >= \mathrm{Tr}\,(P_2\,\rho) = \frac{1}{2}. \tag{6.113}$$

Lo stato di polarizzazione parziale è generalmente rappresentato da

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+\xi_3 & \xi_1 - i\xi_2 \\ \xi_1 + i\xi_2 & 1-\xi_3 \end{pmatrix}, \tag{6.114}$$

con

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 \leq 1. \tag{6.115}$$

ξ_1, ξ_2, ξ_3 (reali) sono chiamati parametri di Stokes. ξ_3 descrive il grado di polarizzazione nelle direzioni 1 e 2, per es.

$$< P_1 >= \mathrm{Tr}\, P_1\, \rho = \frac{1+\xi_3}{2} = \begin{cases} 1 & \text{se } \xi_3 = 1, \\ 0 & \text{se } \xi_3 = -1 \end{cases} . \tag{6.116}$$

Analogamente ξ_1 descrive il grado di polarizzazione lineare nelle direzioni che fanno angolo $\pm\frac{\pi}{4}$ con quelle di 1 e 2. Infine ξ_2 dà la misura di polarizzazioni circolari, corrispondenti agli autostati

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + i|2\rangle); \quad |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - i|2\rangle). \tag{6.117}$$

6.7. Funzioni di Green

Un concetto importante in Meccanica Quantistica è quello di *ampiezza di probabilità* per due successivi eventi, i.e., che una particella che si trovava al punto $x = x_0$ all'istante $t = t_0$ si trovi al punto x in un istante successivo t. Data la nota evoluzione

temporale della funzione d'onda, tale ampiezza, chiamata *funzione di Green*, è data formalmente da:

$$G(x, x_0; t, t_0) = \langle x|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|x_0\rangle. \qquad (6.118)$$

Si noti che la funzione di Green è intimamente collegata al concetto di funzione d'onda: essa infatti è la funzione d'onda del sistema che all'istante $t = t_0$ era un autostato della posizione, $\psi(x, t_0) = \delta(x - x_0)$. Tanto è vero che

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}G(x, x_0; t, t_0) &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|x_0\rangle \\ &= \langle x|He^{-iH(t-t_0)/\hbar}|x_0\rangle = H_{Sch}\langle x|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|x_0\rangle \\ &= H_{Sch}\, G(x, x_0; t, t_0) \qquad (6.119) \end{aligned}$$

(vedi l'Appendice sulla Meccanica Matriciale.)

La probabilità che la particella si trovi nell'intervallo $(x, x + dx)$ all'istante t qualsiasi è data da $|G(x, x_0; t, t_0)|^2 dx$.

Per semplicità di notazione, qui e in seguito ci limiteremo a scrivere le formule per sistemi uni-dimensionali; la generalizzazione a sistemi di dimensione più grande o a sistemi con più di una particella, è ovvia.

L'importanza della funzione di Green sta nel fatto che se la funzione di Green di un sistema è nota una volta per tutte, la soluzione dell'equazione di Schrödinger con una condizione al contorno arbitraria,

$$\psi(x, t)|_{t=t_0} = \psi_0(x, t_0), \qquad (6.120)$$

è espressa con aiuto di $G(x, x_0; t, t_0)$:

$$\psi(x, t) = \int dx'\, G(x, x'; t, t_0)\, \psi_0(x', t_0). \qquad (6.121)$$

Cioè la conoscenza della funzione di Green equivale alla soluzione dell'equazione di Schrödinger generale.

Esecizio: Si dimostri che $\psi(x, t)$ soddisfa sia l'equazione di Schrödinger che la condizione al contorno a $t = t_0$.

In questo proposito, vale la pena di menzionare che esiste un formalismo della Meccanica Quantistica equivalente a quello standard basato sull'equazione di Schrödinger, chiamato *integrale sui cammini* (Feynman), in cui la funzione di Green occupa il luogo centrale.

La (6.118) può essere riscritta in un'altra forma utile, inserendo due volte la relazione di completezza

$$\mathbf{1} = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|, \tag{6.122}$$

dove $|\psi_n\rangle$ è l'n-simo autostato dell'energia. Si ha allora,

$$G(x, x_0; t, t_0) = \sum_n e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar}\, \psi_n(x)\, \psi_n^*(x_0), \tag{6.123}$$

dove è stata usata l'ortonormalità degli stati $|\psi_n\rangle$.

In casi semplici la funzione di Green può essere calcolata esplicitamente. Prendiamo per esempio il caso di una particella unidimensionale libera. Dopo le sostituzioni:

$$E_n \to \frac{p^2}{2m}; \quad \psi_n(x) \to \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}; \quad \sum_n \to \int_{-\infty}^{\infty} dp \tag{6.124}$$

nella formula (6.123), si ha

$$\begin{aligned} G(x, x_0; t, t_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} e^{-ip^2(t-t_0)/2m\hbar} e^{ip(x-x_0)/\hbar} \\ &= e^{im(x-x_0)^2/2\hbar(t-t_0)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi\hbar} \exp - \frac{i(t-t_0)}{2m\hbar}[p - \frac{m(x-x_0)}{t-t_0}]^2 \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar}\sqrt{\frac{2m\hbar}{i(t-t_0)}}\, e^{im(x-x_0)^2/2\hbar(t-t_0)} \left(\int_C d\xi\, e^{-\xi^2}\right), \end{aligned} \tag{6.125}$$

dove il contour C dell'integrazione su ξ è lungo la linea retta $(1+i)\alpha$; $\alpha = -\infty \to \infty$. L'integrale dà $\sqrt{\pi}$ perciò si ottiene

$$G(x, x_0; t, t_0) = \sqrt{\frac{m}{2i\hbar\pi(t-t_0)}} e^{im(x-x_0)^2/2\hbar(t-t_0)} \tag{6.126}$$

per una particella libera.

Esercizio: Si calcoli, all'istante $t > t_0$, la funzione d'onda di una particella libera, descritta da un pacchetto d'onda

$$\psi_0(x, t_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2}} e^{-x^2/4a^2}, \tag{6.127}$$

all'istante iniziale $t = t_0$.

Part II

Sistemi tridimensionali

7. Teoria del Momento Angolare

7.1. Introduzione

Nell'affrontare i problemi tridimensionali una variabile dinamica che gioca un ruolo determinante è il momento angolare. Per esempio l'equazione di Schrödinger per una particella che si muove in un potenziale a simmetria centrale è:

$$H\psi = (-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r))\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \tag{7.1}$$

In coordinate sferiche questa diventa ($\Delta \equiv \nabla^2$)

$$\begin{aligned}\Delta\psi &= \left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2}[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]\right]\psi \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r))\psi. \end{aligned}\tag{7.2}$$

Separando le variabili con

$$\psi = R(r)\Phi(\theta,\phi), \tag{7.3}$$

si ha

$$\frac{[\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{2m}{\hbar^2}r^2(E - V(r))]R(r)}{R(r)} = \frac{\hat{L}^2\Phi(\theta,\phi)}{\Phi(\theta,\phi)} = \lambda, \tag{7.4}$$

dove l'operatore $\hat{L}^2$ è definito da

$$\hat{L}^2\Phi(\theta,\phi) = -[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]\Phi(\theta,\phi), \tag{7.5}$$

e λ è il suo autovalore. L'equazione

$$[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\lambda}{r^2}]R(r) = 0 \tag{7.6}$$

è chiamata *equazione di Schrödinger radiale.* $\hat{L}^2$ risulta l'operatore del momento angolare quadrato, $(\mathbf{r}\times\mathbf{p})^2$ (vedi Sottocapitolo 7.4.).

In Meccanica Classica l'isotropia dello spazio implica che in un sistema chiuso il momento angolare totale

$$\mathbf{L} = \sum_a (\mathbf{r_a} \times \mathbf{p_a}) \tag{7.7}$$

è conservato. Lo stesso vale per il momento angolare di una particella che si muove in un potenziale a simmetria centrale. Troveremo in seguito che in Meccanica Quantistica un analogo risultato è valido.

7.2. Momento angolare: definizione e regole di commutazione

L'operatore di momento angolare in Meccanica Quantistica (per una singola particella) è costruito con la sostituzione

$$\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \tag{7.8}$$

nell'espressione classica:

$$\mathbf{L} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\mathbf{r} \times \nabla. \tag{7.9}$$

In componenti,

$$\begin{aligned} L_x \equiv L_1 &= yp_z - zp_y = -i\hbar(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}); \\ L_y \equiv L_2 &= zp_x - xp_z = -i\hbar(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}); \\ L_z \equiv L_3 &= xp_y - yp_x = -i\hbar(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}). \end{aligned} \tag{7.10}$$

Dovuto al fatto che i componenti delle coordinate e degli impulsi non coniugati commutano (per es. $[y, p_z] = 0$), non ci sono ambiguità nel definire il momento angolare quantistico a partire da quello classico.

Se il sistema contiene più di una particella il momento angolare totale è definito da

$$\mathbf{L}_{tot} = \sum_a (\mathbf{r_a} \times \mathbf{p_a}) \tag{7.11}$$

dove la somma si riferisce alle particelle presenti.

È conveniente introdurre il tensore antisimmetrico ϵ_{ijk} definito come

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & \text{se} \quad \text{(ijk)=(123)} \quad \text{o permutazioni} \quad \text{pari} \\ -1, & \text{se} \quad \text{(ijk)=(213)} \quad \text{o permutazioni} \quad \text{pari} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \tag{7.12}$$

ϵ_{ijk} è totalmente antisimmetrico per scambi di due degli indici; inoltre sono valide le relazioni

$$\epsilon_{ijk} = \epsilon_{jki} = \epsilon_{kij}. \tag{7.13}$$

La componente i-sima del momento angolare è allora

$$L_i = \epsilon_{ijk}\, x_j p_k, \tag{7.14}$$

dove la somma sugli indici ripetuti è implicita.

Facendo uso dei commutatori

$$\begin{aligned} [x_i, x_j] &= [p_i, p_j] = 0; \\ [x_i, p_j] &= i\hbar\, \delta_{ij}, \quad i = 1, 2, 3 \end{aligned} \tag{7.15}$$

è facile trovare i commutatori tra le componenti del momento angolare,

$$\begin{aligned} [L_1, L_2] &= i\hbar L_3; \\ [L_2, L_3] &= i\hbar L_1; \\ [L_3, L_1] &= i\hbar L_2, \end{aligned} \tag{7.16}$$

o in forma più compatta,

$$[L_i, L_j] = i\hbar\, \epsilon_{ijk}\, L_k. \tag{7.17}$$

Le stesse regole di commutazione valgono per le componenti dell'operatore di momento angolare totale

$$\mathbf{L}_{tot} = \sum_a (\mathbf{r_a} \times \mathbf{p_a}) \tag{7.18}$$

nei sistemi con più di una particella.

Dall'Hermiticità degli operatori x_i, p_i, segue che le componenti del momento angolare sono operatori Hermitiani.

Calcoliamo ora i commutatori tra L_i e x_j (e tra L_i e p_j) usando sempre i commutatori fondamentali, (7.15). Il risultato è

$$[L_i, x_j] = i\hbar \epsilon_{ijk}\, x_k; \tag{7.19}$$

$$[L_i, p_j] = i\hbar \epsilon_{ijk}\, p_k. \tag{7.20}$$

Momento angolare come genetratore di rotazioni

Il fatto che le formule (7.17), (7.19), e (7.20) hanno la stessa struttura non è accidentale: essa indica che il momento angolare, la posizione e l'impulso sono tutti vettori e si trasformano nello stesso modo per rotazioni degli assi di coordinate.

Ricordiamo innanzittutto (vedi 4.) che l'operatore dell'impulso $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ agisce come generatore di *traslazione*: un operatore $O(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ si trasforma

$$e^{\frac{i\quad 0}{\hbar}} O(\mathbf{r}, \mathbf{p}) e^{-\frac{i\quad 0}{\hbar}} = O(\mathbf{r} + \mathbf{r_0}, \mathbf{p}). \tag{7.21}$$

Sulla funzione d'onda l'operatore di traslazione agisce come:

$$e^{\frac{i\quad 0}{\hbar}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0), \tag{7.22}$$

un risultato che si ricava facilmente dalla formula di Taylor.

Analogamente le componenti del momento angolare generano rotazioni. Si consideri un'operazione

$$U\psi = e^{\frac{i\quad \omega}{\hbar}} \psi(\mathbf{r}) \tag{7.23}$$

per ω infinitesime. Si ha infatti

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{L}\cdot\omega/\hbar}\psi(\mathbf{r}) &\simeq (1 + i\frac{\mathbf{L}\cdot\omega}{\hbar})\psi(\mathbf{r}) = (1 + \omega_i\,\epsilon_{ijk}\,x_j\frac{\partial}{\partial x_k})\psi \\ &\simeq \psi(\mathbf{r} + \omega \times \mathbf{r}). \end{aligned} \tag{7.24}$$

Come $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_0/\hbar}$, l'operatore $U = e^{i\mathbf{L}\cdot\omega/\hbar}$ genera una trasformazione unitaria: un generico operatore O si trasforma come

$$O \to UOU^{\dagger}. \tag{7.25}$$

In particolare, per $O = \mathbf{r}$, si ha

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \to \tilde{\mathbf{r}} &= e^{i\mathbf{L}\cdot\omega}\mathbf{r}e^{-i\mathbf{L}\cdot\omega} = \mathbf{r} + \frac{i\omega_i}{\hbar}[L_i, \mathbf{r}] + \ldots \\ &= \mathbf{r} + \omega \times \mathbf{r} + \ldots \end{aligned} \tag{7.26}$$

dove abbiamo usato i commutatori (7.19). La (7.26) indica che la trasformazione unitaria con $U = e^{\frac{i\quad \omega}{\hbar}}$ infatti rappresenta una rotazione tridimensionale degli assi di coordinate, nella direzione del vettore ω di angolo $|\omega|$.

I commutatori tra le componenti del momento angolare L_i sono combinazioni lineari di esse stessi: L_i sono dette di formare *un'algebra*, in questo caso caratterizzata da ϵ_{ijk}, appunto, l'algebra del gruppo $SO(3)$ (i.e., gruppo di rotazioni tridimensionali).

Le (7.17) significano anche che le tre componenti di $\mathbf{L}$, non commutando tra loro, non possono avere in generale simultaneamente i valori precisi (eccetto il caso speciale, $\mathbf{L}^2 = 0$.)

Consideriamo ora il modulo quadrato del momento angolare,

$$\mathbf{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2. \tag{7.27}$$

È facile verificare che l'operatore $\mathbf{L}^2$ commuta con ciascun componente L_i,

$$[\mathbf{L}^2, L_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3 \tag{7.28}$$

Per esempio,

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}^2, L_1] &= [L_2^2, L_1] + [L_3^2, L_1] \\ &= i\hbar(-L_2L_3 - L_3L_2 + L_3L_2 + L_2L_3) = 0. \end{aligned} \tag{7.29}$$

Di conseguenza, i due operatori, $\mathbf{L}^2$ e (e.g.) L_3 possono prendere valori definiti simultaneamente. L_1, L_2, non commutando con L_3, non possono allora assumere valori definiti.

Nota sulla notazione: Il momento angolare ha la stessa dimensione di azione $[\mathbf{L}] = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] = [\hbar]$, ed è misurato in unità di $\hbar$. D'ora in poi, ridefiniremo le componenti del momento angolare con $\mathbf{L}/\hbar \to \mathbf{L}$, e ometteremo di scrivere l'onnipresente $\hbar$ dalle relazioni di commutazione, ecc.

L'algebra del momento angolare (7.17) può essere riscritta introducendo i due operatori L_+ e L_-

$$L_+ \equiv L_1 + iL_2; \quad L_- \equiv L_1 - iL_2. \tag{7.30}$$

In termini di L_+, L_- e L_3 (7.17) diventa:

$$[L_+, L_-] = 2L_3; \quad [L_3, L_+] = L_+; \quad [L_3, L_-] = -L_-, \tag{7.31}$$

mentre il quadrato del momento angolare si esprime come

$$\mathbf{L}^2 = L_+L_- + L_3^2 - L_3 = L_-L_+ + L_3^2 + L_3. \tag{7.32}$$

(Esercizio: si verifichi le (7.32).)

Nel caso di una particella in tre dimensione l'operatore del momento angolare quadrato $\mathbf{L}^2$ coincide con l'operatore $\hat{L}^2$ di (7.5), come esplicitamente verificato nel Capitolo (7.4).

7.3. Autovalori del momento angolare

In Natura molte particelle elementari (elettrone, protone, neutrone, ecc.) hanno una sorta di momento angolare intrinseco, chiamato *spin*, e le stesse regole di commutazione si applicano sia al momento angolare orbitale $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ che all'operatore di spin, comunemente indicato con la lettera $\mathbf{S}$. (Vedi il Cap. 7.8. per la discussione su sistemi con spin.) Anticipando questo fatto, seguendo il comune uso, indicheremo l'operatore di momento angolare generico con lettere J_i anziché L_i (che sarà d'ora in poi riservata per indicare solo il momento angolare di tipo orbitale). Tutti i risultati che troveremo qui infatti sono validi sia per il momento angolare orbitale, sia per lo spin, sia per le somme di vari momenti angolari.

Come conseguenza delle regole di commutazione

$$[J_i, J_j] = i\, \epsilon_{ijk}\, J_k, \tag{7.33}$$

e della positività della norma, gli autovalori del momento angolare risultano sempre quantizzati.

Consideriamo l'operatore del momento angolare $\mathbf{J}$ di un determinato sistema. La regola di commutazione riscritta con gli operatori è $J_\pm \equiv J_1 \pm iJ_2$,

$$[J_+, J_-] = 2J_3; \quad [J_3, J_+] = J_+; \quad [J_3, J_-] = -J_-. \tag{7.34}$$

Inoltre

$$[\mathbf{J}^2, J_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3 \tag{7.35}$$

implica che gli autostati del momento angolare possono essere presi come autostati comuni di $\mathbf{J}^2$ e di (per esempio) J_3. Quali sono gli autovalori possibili di $\mathbf{J}^2$ e di J_3, e più specificamente, quali sono i valori permessi di una componente J_3 per un dato valore di $\mathbf{J}^2$?

Siano $|m\rangle$ gli autostati normalizzati di J_3 con l'autovalore m:

$$J_3|m\rangle = m|m\rangle. \tag{7.36}$$

Con l'uso di (7.34) si ha

$$J_3 J_+|m\rangle = (J_+J_3 + J_+)|m\rangle = (m+1)J_+|m\rangle : \tag{7.37}$$

i.e., lo stato $J_+|m\rangle$ è anche esso un autostato di J_3, con l'autovalore $m+1$. Analogamente

$$J_3 J_-|m\rangle = (m-1)J_-|m\rangle : \tag{7.38}$$

$J_-|m\rangle$ è un autostato di J_3 con l'autovalore $m-1$. Gli operatori J_+ e J_- fungono dunque da operatori di "innalzamento" e di "abbassamento" del valore di m per unità. Possiamo scrivere

$$J_\pm|m\rangle = \text{cost.}|m \pm 1\rangle, \tag{7.39}$$

$$J_\pm^2|m\rangle = \text{cost.}|m \pm 2\rangle, \tag{7.40}$$

ecc. Inoltre, poiché $J_\pm$ commutano con l'operatore $\mathbf{J}^2$,

$$\mathbf{J}^2(J_\pm^n|m\rangle) = J_\pm^n\mathbf{J}^2|m\rangle = T(J_\pm^n|m\rangle); \tag{7.41}$$

se

$$\mathbf{J}^2|m\rangle = T|m\rangle : \tag{7.42}$$

tutti gli stati $J_\pm^n|m\rangle$, $n = 0, 1, 2, \ldots$ (se sono non nulli) sono autostati di $\mathbf{J}^2$, con lo stesso autovalore.

Sia $|j\rangle$ l'autostato di $\mathbf{J}^2$ (con l'autovalore ancora ignoto), con il valore massimo di J_3, j. (Fisicamente è ragionevole assumere che, fra gli stati di momento angolare quadrato fisso, ci sia uno stato in cui J_3 prende il valore massimo e finito. Classicamente tale valore coincide con il valore assoluto del momento angolare e in queso caso il vettore del momento angolare è diretto lungo l'asse z. Per un'argomentazione più rigorosa, vedi la "Nota sulla quantizzazione del momento angolare".) Per definizione $|j\rangle$ è lo stato con il valore massimo di J_3, perciò la costante in (7.39) deve essere tale che

$$J_+\,|j\rangle = 0 \tag{7.43}$$

in questo caso. (Altrimenti $J_+|j\rangle$ costituirebbe uno stato con un valore di J_3 più grande, $j+1$, contrariamente all'ipotesi.) Allora in questo stato (vedi (7.32))

$$\mathbf{J}^2|j\rangle = (J_-J_+ + J_3^2 + J_3)|j\rangle = j(j+1)|j\rangle. \tag{7.44}$$

Cioè l'autovalore dell'operatore $\mathbf{J}^2$ è uguale a $j(j+1)$.

A partire dallo stato $|j\rangle$ possiamo costruire una torre di stati applicando ripetutamente l'operatore J_-

$$J_-^n\,|j\rangle \propto |j-n\rangle; \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{7.45}$$

con l'autovalore

$$j,\ j-1,\ j-2,\ j-3, \ldots, \tag{7.46}$$

di J_3, tutti autostati di $\mathbf{J}^2$ con lo stesso autovalore $j(j+1)$.

Ora, così come esiste lo stato con un valore massimo di J_3, esisterà pure lo stato con un valore *minimo* di J_3, fra questi stati. Vuol dire che esiste un intero n tale che

$$J_- \, |j-n\rangle = 0. \tag{7.47}$$

In questo stato, troviamo, in virtù della prima equazione della (7.32),

$$\mathbf{J}^2|j-n\rangle = (J_+J_- + J_3^2 - J_3)|j-n\rangle = ((j-n)^2 - (j-n))|j-n\rangle. \tag{7.48}$$

Ma lo stato $|j-n\rangle$ appartiene allo stesso autovalore $j(j+1)$ di stato $|j\rangle$ perciò

$$(j-n)^2 - (j-n) = j(j+1), \quad \rightarrow \quad n = 2j. \tag{7.49}$$

Troviamo così un risultato di importanza fondamentale: visto che n è un numero intero non negativo, *j prende soltanto valori o interi e semiinteri* ! Gli autovalori del momento angolare sono quantizzati, indipendentemente dal dettaglio dinamico.

Ricapitolando, concludiamo che per un dato autovalore $j(j+1)$ dell'operatore $\mathbf{J}^2$ ci sono un $2j+1$ -pletto di stati

$$|j,j\rangle, \; |j,j-1\rangle, \; |j,j-2\rangle, \; \ldots |j,-j+1\rangle, \; |j,-j\rangle, \tag{7.50}$$

con i rispettivi autovalori di J_3,

$$j, \; j-1, \; j-2, \; \ldots, -j. \tag{7.51}$$

Anche se gli autovalori dell'operatore $\mathbf{J}^2$ prendono il valore $j(j+1)$ in questo gruppo di stati, è di comune uso parlare di *multipletto di stati di momento angolare j*.

I valori possibili per il numero quantico j sono

$$j = 0, \; \frac{1}{2}, \; 1, \; \frac{3}{2}, \; 2, \; \ldots, \tag{7.52}$$

con corrispondenti autovalori del momento angolare quadrato,

$$j(j+1) = 0, \; \frac{3}{4}, \; 2, \; \frac{15}{4}, \; 6, \; \ldots \tag{7.53}$$

Inoltre, risulta (vedi il prossimo sottocapitolo) che per i momenti angolari orbitali j (indicato con ℓ in questi casi) può prendere soltanto valori interi.

In Natura queste predizioni della Meccanica Quantistica sono verificate senza eccezioni. Empiricamente le particelle elementari hanno lo spin o semiinteri o interi (e.g., l'elettrone, il protone, il neutrone, hanno $j = 1/2$; il pione ha lo spin zero, il bosone W spin $j = 1$, ecc.). Nessun valore frazionario di spin è stato mai osservato.

Una delle prime esperienze che hanno mostrato questo sorprendente fenomeno è dovuta a Stern e Gerlach (1922). Nella loro esperienza, un sottile fascio di atomi d'argento è fatto attraversare una zona con un forte campo magnetico non uniforme, con

$$\frac{\partial B_z}{\partial z} \neq 0, \tag{7.54}$$

dove l'asse z è perpendicolare alla direzione del moto dell'atomo, e viene inciso su uno scherma fotografico. Un atomo che ha lo spin non nullo ha un momento magnetico non nullo e perciò riceve una forza verticale, proporzionale alla componente z dello spin. Classicamente si aspetta, per un fascio incidente non polarizzato, che si osservi sullo scherma una banda di punti scuri uniformemente distribuiti in essa, corrispondenti a direzioni arbitrarie dello spin; sperimentalmente furono osservati (nel caso di Ag) solo due strisce strette (due linee) separate verticalmente, confermando la quantizzazione di J_z in maniera drammatica (l'atomo di Ag nello stato fondamentale ha lo spin 1/2).

Nota sulla quantizzazione del momento angolare in Meccanica Quantistica

Supponiamo che esista un sistema con il momento angolare j semipositivo definito generico, né intero né semiintero. Sia $|j,j\rangle$ lo stato in cui J_3 prende il valore massimo, j:

$$J_3|j,j\rangle = j|j,j\rangle; \quad J_+|j,j\rangle = 0; \quad \mathbf{J}^2|j,j\rangle = j(j+1)|j,j\rangle. \tag{7.55}$$

Applicando J_- ripetutamente si ottiene una torre di stati

$$(J_-)^n|j,j\rangle \propto |j,j-n\rangle, \quad n = 1,2,3,\ldots. \tag{7.56}$$

Per un valore generico di j ci saranno un numero infinito di tali stati. Non è difficile dimostrare che:

(i) tutti gli stati (7.56) sono autostati di $\mathbf{J}^2$ con l'autovalore, $j(j+1)$;

(ii) lo stato (7.56) ha la norma positiva per $m = j - n$ tale che

$$-j-1 < m < j; \tag{7.57}$$

(iii) per m tale che

$$-j-2 < m \leq -j-1, \quad (2j+1 \leq n < 2j+2), \tag{7.58}$$

si ha

$$\langle j,j|(J_+)^n(J_-)^n|j,j\rangle < 0 : \tag{7.59}$$

lo stato $(J_-)^n|j,j\rangle$ ha la norma negativa.

Il valore di j generico dunque implica la presenza di stati con la norma negativa, e quindi non è accettabile.

7.4. Momento angolare orbitale; funzioni armoniche sferiche

Tutte le precedenti discussioni formali, basate solamente sulle regole di commutazioni, si applicano anche ai momenti angolari di tipo orbitale, $\mathbf{L} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Tuttavia, dovuto alla richiesta che la funzione d'onda sia ben definita come funzione di variabili angolari, il numero quantico ℓ (j) prende in questo caso solo valori interi, e non semi-interi.

Nelle coordinate sferiche (r, θ, ϕ),

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}; \quad \theta = \tan^{-1}\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}; \quad \phi = \tan^{-1}\frac{y}{x}, \tag{7.60}$$

le componenti dell'operatore $\mathbf{L} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ diventano:

$$L_3 = -i(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}) = -i\frac{\partial}{\partial \phi}; \tag{7.61}$$

$$L_+ = -(x+iy)\frac{\partial}{\partial z} + z(\frac{\partial}{\partial x}) + i\frac{\partial}{\partial y} = e^{i\phi}(\frac{\partial}{\partial \theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial \phi}); \tag{7.62}$$

$$L_- = -L_+(i \to -i) = e^{-i\phi}(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial \phi}). \tag{7.63}$$

Allora

$$\mathbf{L}^2 = L_+L_- + L_3^2 - L_3 = -[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}], \tag{7.64}$$

come è stato anticipato in Sec. 7.1.

Risolviamo ora l'equazioni agli autovalori (che è la parte angolare dell'equazione di Schrödinger nel caso di un potenziale a simmetria centrale),

$$\hat{L}^2\Phi(\theta,\phi) = -[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}]\Phi(\theta,\phi) = \ell(\ell+1)\Phi(\theta,\phi). \tag{7.65}$$

Poiché $L_3 = -i\frac{\partial}{\partial\phi}$ commuta con $\hat{L}^2$, conviene prima risolvere l'equazione

$$L_3\psi(\phi) = -i\frac{\partial}{\partial\phi}\psi(\phi) = m\psi(\phi). \tag{7.66}$$

La soluzione è ovvia:
$$\psi(\phi) = \Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \tag{7.67}$$
che obbedisce alla condizione di normalizzazione
$$\int_0^{2\pi} \Phi_m\,(\phi)^*\,\Phi_m(\phi) = \delta_{m\,m}. \tag{7.68}$$
Ma la funzione d'onda deve essere ben definita per ogni valore di ϕ perciò
$$m = 0,\ \pm 1,\ \pm 2, \ldots. \tag{7.69}$$
Siccome m (chiamato il *numero quantico azimutale*) può prendere solo $2m+1$ possibili valori
$$-\ell, -\ell + 1, \ldots, +\ell, \tag{7.70}$$
vuol dire che anche ℓ può prendere soltanto valori interi,
$$\ell = 0, 1, 2, 3, \ldots. \tag{7.71}$$

Sostituiamo ora
$$\Phi(\theta, \phi) = \Phi_m(\phi)\Theta_{\ell,m}(\theta) \tag{7.72}$$
in (7.65). Si ha
$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}(\sin\theta \frac{d}{d\theta}\Theta_{\ell,m}(\theta)) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\Theta_{\ell,m}(\theta) + \ell(\ell+1)\Theta_{\ell,m}(\theta) = 0, \tag{7.73}$$
o in termini della nuova variabile $x \equiv \cos\theta$,
$$\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx}\Theta_{\ell,m} - \frac{m^2}{1-x^2}\Theta_{\ell,m} + \ell(\ell+1)\Theta_{\ell,m} = 0. \tag{7.74}$$
Questa equazione è ben nota. Le soluzioni che sono finite e monodrome nell'intervallo $-1 \le x \le 1$ per $\ell \ge |m|$ sono note come *polinomi associati di Legendre*, e indicate con $P_\ell^m(x)$.

Per i polinomi di Legendre e per i polinomi associati di Legendre, vedi Appendice.

La soluzione di (7.74) normalizzata con
$$\int_0^{\pi} d\theta\, \sin\theta\, |\Theta_{\ell,m}(\theta)|^2 = \int_{-1}^{1} dx\, |\Theta_{\ell,m}|^2 = 1, \tag{7.75}$$
è data da ($x \equiv \cos\theta$))
$$\Theta_{\ell,m} = (-)^m i^\ell \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{2(\ell+m)!}} P_\ell^m(x), \quad m \ge 0, \tag{7.76}$$

$$\Theta_{\ell,-|m|} = (-)^m \Theta_{\ell,|m|}. \tag{7.77}$$

La soluzione dell'equazione di Schrödinger angolare, con i numeri quantici ℓ, m è dunque (vedi (7.72))

$$\Phi(\theta,\phi) = Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = (-)^{(m+|m|)/2}\, i^\ell \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}} P_\ell^m(x)\, e^{im\phi}. \tag{7.78}$$

Le funzioni $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ sono chiamate *funzioni armoniche sferiche* e rappresentano le autofunzioni simultanee degli operatori $\mathbf{L}^2$ (con l'autovalore $\ell(\ell+1)$) e L_3 (con l'autovalore m). $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ sono normalizzate come

$$\int_0^\pi d\theta\, \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y_{\ell\ ,m}\ (\theta,\phi)^*\, Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = \delta_{ll}\,\delta_{mm}\ . \tag{7.79}$$

$(2\ell+1)$ funzioni d'onda $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ per un dato ℓ corrispondono agli stati $|\ell,m\rangle$ discussi nel precedente sottocapitolo, o più precisamente,

$$\langle\theta,\phi|\ell,m\rangle = Y_{\ell,m}(\theta,\phi). \tag{7.80}$$

Infine, alcune funzioni armoniche sferiche più semplici sono:

$$\begin{aligned}
Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\
Y_{1,0} &= i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\,\cos\theta, \quad Y_{1,\pm1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\sin\theta\, e^{\pm i\phi}, \\
Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(1-3\cos^2\theta), \\
Y_{2,\pm1} &= \pm\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\cos\theta\,\sin\theta\, e^{\pm i\phi}, \\
Y_{2,\pm2} &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi},
\end{aligned} \tag{7.81}$$

ecc. Alcune proprietà importanti di $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$ sono:

$$Y_{\ell,m}(\pi-\theta,\phi+\pi) = (-)^\ell Y_{\ell,m}(\theta,\phi), \tag{7.82}$$

$$(-)^{\ell-m} Y^*_{\ell,-m} = Y_{\ell,m}. \tag{7.83}$$

7.5. Elementi di matrice di J.

Abbiamo visto che i risultati come

$$J_{\pm}|m\rangle = \text{cost.}|m \pm 1\rangle, \tag{7.84}$$

$$\mathbf{J}^2|j\rangle = j(j+1)|j\rangle, \tag{7.85}$$

seguono dalla regola di commutazione di J_i. Si vuole ora determinare le costanti in queste relazioni. Consideriamo il valore d'aspettazione di

$$\mathbf{J}^2 = (J_+J_- + J_3^2 - J_3) \tag{7.86}$$

nello stato $|j,m\rangle$. Si ha

$$\langle j,m|\mathbf{J}^2|j,m\rangle = \langle j,m|J_+J_-|j,m\rangle + \langle j,m|J_3^2|j,m\rangle - \langle j,m|J_3|j,m\rangle, \tag{7.87}$$

$$j(j+1) = \sum_m \langle j,m|J_+|j,m'\rangle\langle j,m'|J_-|j,m\rangle + m^2 - m, \tag{7.88}$$

dove abbiamo utilizzato la relazione di completezza

$$\sum_{j\ ,m} |j',m'\rangle\langle j',m'| = \mathbf{1}, \tag{7.89}$$

e il fatto che gli operatori $J_{\pm}$ non cambia j. Dall'ultima relazione, tenendo conto dei risultati (7.84), segue che soltanto un termine contribuisce nella somma su m':

$$\langle j,m|J_+|j,m-1\rangle\langle j,m-1|J_-|j,m\rangle = j(j+1) - m^2 + m = (j+m)(j-m+1). \tag{7.90}$$

Ora, poiché $J_+ = J_-^\dagger$ i due elementi di matrice nel primo membro sono collegati,

$$\langle j,m|J_+|j,m-1\rangle = \langle j,m-1|J_-|j,m\rangle^*. \tag{7.91}$$

Perciò

$$|\langle j,m-1|J_-|j,m\rangle|^2 = (j+m)(j-m+1). \tag{7.92}$$

Con un'opportuna scelta della fase, si ha allora

$$\langle j,m-1|J_-|j,m\rangle = \langle j,m|J_+|j,m-1\rangle = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \tag{7.93}$$

e ovviamente tutti gli altri elementi di matrice di J_+, J_- sono nulli.

Gli elementi di matrice di J_1 e J_2 seguono dai risultati per $J_{\pm}$ tramite le relazioni:

$$J_1 = (J_+ + J_-)/2, \quad J_2 = (J_+ - J_-)/2i. \tag{7.94}$$

Si trovano così i seguenti elementi non nulli:

$$\begin{aligned}
\langle j, m-1|J_1|j,m\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\
\langle j, m+1|J_1|j,m\rangle &= \frac{1}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)},
\end{aligned} \tag{7.95}$$

e

$$\begin{aligned}
\langle j, m-1|J_2|j,m\rangle &= +\frac{i}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}, \\
\langle j, m+1|J_2|j,m\rangle &= -\frac{i}{2}\sqrt{(j+m+1)(j-m)}.
\end{aligned} \tag{7.96}$$

Insieme a noti elementi di matrice non nulli di J_3

$$\langle j, m|J_3|j,m\rangle = m, \tag{7.97}$$

questi determinano tutti gli elementi di matirice di vari operatori composti di J_i.

Ritornando alle (7.84), abbiamo perciò trovato che

$$\begin{aligned}
J_-|j,m\rangle &= \sqrt{(j+m)(j-m+1)}|j,m-1\rangle, \\
J_+|j,m\rangle &= \sqrt{(j-m)(j+m+1)}|j,m+1\rangle.
\end{aligned} \tag{7.98}$$

Si noti che $J_+|j,j\rangle = 0$ e $J_-|j,-j\rangle = 0$ infatti.

La scelta della fase fatta sopra (che gli elementi di matrice di $J_\pm$ siano reali e non negativi), fa parte della cosìdetta *convenzione di Condon e Shortley* sulle fase di stati di momento angolare. Vedi dopo.

Esempio 1. Rappresentazione matriciale per il caso di spin 1/2 ($j = \frac{1}{2}$.)

In questo caso, la componente J_z avrà solo autovalori possibili $m = \pm\frac{1}{2}$. L'insieme degli elementi di matrice di J_i, $i = 1,2,3$ può essere rappresentato da tre matrici 2×2,

$$\begin{aligned}
\langle 1/2, m'|J_1|1/2,m\rangle &= \frac{1}{2}(\sigma_1)_{m\ ,m}; \\
\langle 1/2, m'|J_2|1/2,m\rangle &= \frac{1}{2}(\sigma_2)_{m\ ,m}; \\
\langle 1/2, m'|J_3|1/2,m\rangle &= \frac{1}{2}(\sigma_3)_{m\ ,m},
\end{aligned} \tag{7.99}$$

con

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{7.100}$$

Queste matrici sono chiamate *matrici di Pauli*. In tale notazione, le matrici di Pauli agiscono sullo spazio di *spinori*,

$$\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = c_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad (7.101)$$

dove gli spinori di base

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |1/2, 1/2\rangle, \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1/2, -1/2\rangle \qquad (7.102)$$

rappresentano stati di *spin up* e di *spin down*.

Si noti che i tre matrici di Pauli (più precisamente, $\frac{1}{2}\sigma_i$) obbediscono alla stessa algebra del momento angolare, (7.17),

$$[\frac{1}{2}\sigma_i, \frac{1}{2}\sigma_j] = i\epsilon_{ijk}\frac{1}{2}\sigma_k, \qquad (7.103)$$

ma come matrici 2×2. Si dice che i tre matrici *rappresentano* l'algebra del gruppo $SO(3)$. Le matrici di Pauli hanno seguenti proprietà importanti,

$$\begin{aligned} \sigma_i^2 &= \mathbf{1}, \quad i = x, y, z; \\ \sigma_i \sigma_j &= -\sigma_j \sigma_i = i\epsilon_{ijk}\sigma_k, \quad (i \neq j). \end{aligned} \qquad (7.104)$$

Esempio 2. Momento angolare orbitale con $\ell = 1$.

$$Y_{1,0} = \langle \theta, \phi | 1, 0 \rangle = i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta. \qquad (7.105)$$

$$Y_{1,\pm 1} = \langle \theta, \phi | 1, \pm 1 \rangle = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \, e^{\pm i\phi}. \qquad (7.106)$$

D'altra parte

$$L_+ = e^{i\phi}(\frac{\partial}{\partial\theta} + i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\phi}) \qquad (7.107)$$

perciò

$$L_+ Y_{1,0} = -i\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \, e^{i\phi}. \qquad (7.108)$$

Per esempio, l'elemento di matrice di L_+ tra gli stati $|1, 0\rangle$ e $|1, 1\rangle$ risulta

$$\begin{aligned} \langle 1, 1 | L_+ | 1, 0 \rangle &= \int d\theta \, \sin\theta \, d\phi \, Y_{1,1}^* L_+ Y_{1,0} \\ &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \int_0^\pi d\theta \sin\theta \sin^2\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \sqrt{2}. \end{aligned} \qquad (7.109)$$

Questo è in accordo con il risultato generale (7.93). (Vuol dire che la convenzione di fase delle funzioni armoniche sferiche adottata da noi è compatibile con la convenzione di Condon-Shortley.)

7.6. Composizione di momenti angolari

Consideriamo ora l'addizione di due momenti angolari, $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$. Essi potrebbero rappresentare due momenti di tipo orbitale, due spin (due particelle con spin con zero momento angolare orbitale), oppure il momento angolare orbitale e lo spin della stessa particella, ecc. La discussione seguente è valida indifferentemente in tutti questi casi.

Il momento angolare totale è definito da

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2, \tag{7.110}$$

dove

$$[J_{1i}, J_{2j}] = 0. \tag{7.111}$$

Grazie a questa seconda relazione, il momento angolare totale soddisfa la regola di commutazione standard,

$$[J_i, J_j] = i\epsilon_{ijk} J_k. \tag{7.112}$$

Una domanda a cui si vuole rispondere è:

Dati due numeri quantici j_1 e j_2 dei momenti angolari $\mathbf{J}_1$ e $\mathbf{J}_2$, quali sono i possibili valori del numero quantico j del momento angolare totale? (A)

Si osservi prima di tutto che si può prendere come stati di base

(i) una base in cui gli operatori $\mathbf{J}_1^2$, J_{1z}, $\mathbf{J}_2^2$, e J_{2z} sono diagonali, con autostati indicati con

$$|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \equiv |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle, \tag{7.113}$$

e con proprietà

$$\mathbf{J}_1^2 |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = j_1(j_1 + 1)|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle; \tag{7.114}$$

$$J_{2z}|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = m_2|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle, \quad ecc. \tag{7.115}$$

Alternativamente si può prendere

(ii) una base in cui $\mathbf{J}^2$, J_z, $\mathbf{J}_1^2$, e $\mathbf{J}_2^2$, sono diagonali, con autostati

$$|j_1, j_2; J, M\rangle \tag{7.116}$$

con proprietà

$$\mathbf{J}^2|j_1, j_2; J, M\rangle = J(J+1)|j_1, j_2; J, M\rangle, \tag{7.117}$$

$$J_z|j_1, j_2; J, M\rangle = M|j_1, j_2; J, M\rangle, \tag{7.118}$$

ecc.

Chiameremo queste come la prima e la seconda base rispettivamente, in seguito.

Esercizio: Verificate che i due gruppi di operatori sopra formano ambedue infatti osservabili massimali.

La seconda domanda, strettamente legata alla domanda (A), è dunque questa: Qual'è la relazione tra gli stati $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ e gli stati $|j_1, j_2; J, M\rangle$?

Partiamo con lo stato in cui m_1, m_2 prendono tutti i due i valori massimi possibili, cioè lo stato "più alto"

$$|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle, \tag{7.119}$$

della prima base. Visto che $M = m_1 + m_2$, (J_z ovviamente commuta sia con J_{1z} che con J_{2z}) lo stato (7.119) corrisponde allo stato con M massimo. Poiché $J \geq M$ questo vorrà dire che lo stato (7.119) corrisponde anche all'autovalore J massimo possibile. Ora

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}^2|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle &= (J_1^2 + J_2^2 + 2\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2)|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle \\
&= (J_1^2 + J_2^2 + J_{1+}J_{2-} + J_{1-}J_{2+} + 2J_{1z}J_{2z})|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle \\
&= (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1)|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle.
\end{aligned} \tag{7.120}$$

Lo stato (7.119) è quindi infatti un autostato di $\mathbf{J}^2$ e il numero quantico corrispondente è $j_1 + j_2$, cioè

$$J_{max} = j_1 + j_2. \tag{7.121}$$

In altre parole abbiamo dimostrato l'equivalenza

$$|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle = |j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle \tag{7.122}$$

tra lo stato "più alto" del gruppo (7.113) e lo stato con J_{max} e $M_{max} = J_{max}$ del gruppo (7.116).

(Per essere preciso, la fase relativa tra i due membri della (7.122) è arbitrariamente stata messa uguale a 1. Questa scelta fa parte della "convenzione di Condon-Shortley".)

Applichiamo ora l'operatore $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ sullo stato (7.122). Da una parte troviamo che

$$J_-|j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = \sqrt{2(j_1 + j_2)}|j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle, \tag{7.123}$$

dove abbiamo usato (7.98); d'altra parte usando la stessa formula per J_{1-} e per J_{2-}, si ottiene

$$(J_{1-} + J_{2-})|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle = \sqrt{2j_1}|j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle + \sqrt{2j_2}|j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle. \tag{7.124}$$

Perciò si è trovata la seconda relazione,

$$|j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle. \tag{7.125}$$

Si noti che l'applicazione di J_- non può cambiare il numero quantico $J = j_1 + j_2$ (e analogamente J_{1-} non modifica l'autovalore di $\mathbf{J}_1^2$ nella manipolazione (7.124).

Si osservi che due stati linearmente indipendenti della prima base con $M = j_1 + j_2 - 1$ appaiono nelle eq.(7.123), (7.124), e (7.125). Nella seconda base questi devono avere $J = j_1 + j_2$ uno, e $J = j_1 + j_2 - 1$ l'altro. Il primo corrisponde alla combinazione lineare trovata sopra, (7.125). L'altro stato, con $J = j_1 + j_2 - 1$ deve essere ortogonale a quello stato, quindi a parte la fase (che va determinata con un'opportuna convenzione) deve essere uguale a

$$|j_1, j_2; j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle = e^{i\alpha}\left(\sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle - \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle\right) \tag{7.126}$$

dove α è la fase indeterminata per il momento.

Procedendo in maniera analoga, e applicando $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ su due stati (7.125) e (7.126), si ottengono due stati

$$|j_1, j_2; j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 2\rangle, \quad |j_1, j_2; j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2\rangle, \tag{7.127}$$

con $M = j_1 + j_2 - 2$, in termini di tre stati nella prima base. Il terzo stato con $M = j_1 + j_2 - 2$, per esclusione, deve essere lo stato $|j_1, j_2; j_1 + j_2 - 2, j_1 + j_2 - 2\rangle$: esso

è determinato (a parte la fase) dalla condizione di ortogonalità con gli stati (7.127). E così di seguito.

Continuando in questo modo, all'n-sima volta che si applica $J_- = J_{1-} + J_{2-}$ si otterà $n+1$ stati, di cui uno corrisponde ad un nuovo multipletto con $J = j_1 + j_2 - n$. Si noti che ad ogni passaggio il numero di stati linearmente indipendenti ad un fisso valore di M aumenta di uno. Questo accade finché $n < Min\{2j_1, 2j_2\}$. Quando $n = 2j_1$, per esempio (supponendo $j_1 < j_2$), un ulteriore applicazione di J_{1-} annulla lo stato $|j_1, -j_1, j_2, j_2\rangle$ perciò il numero di stati linearmente indipendenti con $M = j_2 - j_1 - 1$ è uguale al numero di tali stati con $M = j_2 - j_1$.

Troviamo così che il valore minimo possibile (supponendo $j_1 < j_2$) di J è $j_2 - j_1$. Per generici j_1 e j_2 si ha

$$J = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ j_1 + j_2 - 2, \ldots, |j_1 - j_2|. \tag{7.128}$$

Come verifica contiamo il numero totale degli stati linearmente indipendenti, aventi i numeri quantici j_1 e j_2. Nella prima base esso è dato da

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \tag{7.129}$$

che è semplicemente il prodotto dei numeri dei componenti dei due multipletti.

Nella seconda base (supponendo $j_1 < j_2$), esso è calcolato, sapendo (7.128), con la formula

$$\begin{aligned} \sum_{J=j_2-j_1}^{j_2+j_1} (2J+1) &= 2 \cdot \frac{1}{2}[(j_2 + j_1)(j_2 + j_1 + 1) - (j_2 - j_1 - 1)(j_2 - j_1)] + 2j_1 + 1 \\ &= (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \end{aligned} \tag{7.130}$$

che dimostra la consistenza del risultato (7.128) trovato sopra.

Esempio $j_1 = j_2 = 1$. Ci sono in questo caso 9 stati linearmente indipendenti, che corrispondono a 5 stati con $J = 2$, a 3 stati con $J = 1$, e uno stato con $J = 0$.

Esempio Il caso con $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$ è di particolare importanza. È di uso comune indicare gli stati di singolo spin come

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |1/2, 1/2\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |1/2, -1/2\rangle \tag{7.131}$$

(spin "up" e spin "down"); i quattro stati della prima base sono

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2, \quad \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2, \quad \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2, \quad \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2. \tag{7.132}$$

Gli operatori sono

$$\mathbf{s}_{tot} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2; \quad \mathbf{s}_1 = \frac{1}{2}\sigma_1; \qquad \mathbf{s}_2 = \frac{1}{2}\sigma_2; \tag{7.133}$$

dove le matrici σ_1, σ_2 sono matrici di Pauli, (7.100). Per esempio,

$$s_{1+} = \frac{1}{2}(\sigma_{1x} + i\sigma_{1y}) = \begin{pmatrix}0 & 1\\0 & 0\end{pmatrix}_1. \tag{7.134}$$

Applichiamo sugli stati (7.132) l'operatore

$$\mathbf{s}_{tot}^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{3}{2} + s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+} + 2s_{1z}s_{2z}. \tag{7.135}$$

Troviamo

$$\mathbf{s}_{tot}^2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 = 2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2; \tag{7.136}$$

e analogamente per $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2$. In altre parole questi due stati sono autostati dello spin totale, con $s_{tot} = 1$.

D'altra parte,

$$\mathbf{s}_{tot}^2\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2; \tag{7.137}$$

e

$$\mathbf{s}_{tot}^2\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2 = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2. \tag{7.138}$$

Questi due stati non sono autostati di s_{tot}^2. È facile trovare tuttavia gli autostati di s_{tot}^2: essi sono le combinazioni "spin paralleli" e "spin antiparalleli",

$$|par\rangle \equiv \{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 + \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\}/\sqrt{2}; \tag{7.139}$$

$$|anti\rangle \equiv \{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2 - \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\}/\sqrt{2}. \tag{7.140}$$

Infatti essi soddisfano

$$\mathbf{s}_{tot}^2|par\rangle = 2|par\rangle; \tag{7.141}$$

$$\mathbf{s}^2_{tot}|anti\rangle = 0, \tag{7.142}$$

dimostrando che il primo corrisponde a $s_{tot} = 1$, il secondo a $s_{tot} = 0$. Ricapitolando, il tripletto di stati

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2, \quad \{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\}/\sqrt{2}; \quad \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2, \tag{7.143}$$

di spin 1 e un singoletto

$$\{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\}/\sqrt{2} \tag{7.144}$$

di spin 0 costituiscono la seconda base di stati.

7.7. Coefficienti di Clebsch-Gordan

Rispondiama ora alla seconda domanda che si era posta all'inizio del sottocapitolo precedente. Ciascun stato della prima base può essere sviluppato in termini di quelli della seconda base:

$$|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle = \sum_{J,M} |j_1, j_2; J, M\rangle\langle j_1, j_2; J, M|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle, \tag{7.145}$$

dove nella somma su M attualmente un solo termine (con $M = m_1 + m_2$) è non nullo. La (7.145) può essere vista come relazione di completezza degli stati di momento angolare. I coefficienti di sviluppo, $\langle j_1, j_2; J, M|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ sono chiamati *coefficienti di Clebsch-Gordan.*

Vice versa, ogni autostato di $\mathbf{J}^2$, J_z, può essere espresso come una combinazione lineare di stati dell'altra base:

$$|j_1, j_2; J, M\rangle = \sum_{m_1,m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle\langle j_1, m_1, j_2, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle. \tag{7.146}$$

I coefficienti di sviluppo in questo caso sono semplicemente coniugati complessi di quelli nella (7.145):

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2|j_1, j_2; J, M\rangle = \langle j_1, j_2; J, M|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle^*. \tag{7.147}$$

Anche questi sono chiamati coefficienti di Clebsch-Gordan.

I coefficienti che abbiamo trovato nelle (7.122), (7.125), e (7.126), sono infatti esempi di coefficienti di Clebsch-Gordan. Come abbiamo già notato, i coefficienti di

Clebsch-Gordan dipendono dalla convenzione di fase di stati di momento angolare. La convenzione frequentemente usata (che adotteremo anche noi) si chiama *convenzione di Condon e Shortley* e consiste nell'imporre le seguenti tre condizioni:

1. I massimi stati delle due basi sono identificati con il coefficiente 1, (7.122): questa convenzione fissa la fase relativa globale tra la prima e la seconda base;

2. Tutti gli elementi di matrice degli operatori, J_{1-}, J_{2-}, J_- sono reali e semipositivi definiti: questa condizione fissa le fasi relativi tra gli stati nello stesso moltipletto;

3. Gli elementi di matrice,

$$\langle j_1, j_2; J, M | J_{1z} | j_1, j_2; J \pm 1, M \rangle \tag{7.148}$$

sono reali e semipositivi definiti.

Non è difficile dimostrare che queste tre condizioni fissano univocamente *tutte* le fasi relativi tra gli stati, in modo esauriente e consistente. Vedi per es., il libro di Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics".

I coefficienti di Clebsch-Gordan per i primi valori di J_1, J_2 sono dati nella tabella seguente.

7.8. Spin

Ritorniamo ora alla proprietà di trasformazione della funzione d'onda per rotazioni degli assi delle coordinate. Per una particella senza spin, la funzione d'onda si trasforma, per una rotazione attorno alla direzione di un vettore ω, secondo la regola (vedi (7.24)):

$$\mathbf{r} \to \mathbf{r}' = \mathbf{r} - \omega \times \mathbf{r} + \ldots; \tag{7.149}$$

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) \to \psi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}' + \omega \times \mathbf{r}') \\ &= \psi'(\mathbf{r}') = e^{i\omega \cdot \hat{\mathbf{L}}} \psi(\mathbf{r}'). \end{aligned} \tag{7.150}$$

In altre parole, per $S = 0$, il valore della funzione d'onda sullo stesso punto fisico non cambia, ma dovuto al cambiamento delle coordinate, "la forma funzionale" rispetto alle nuove coordinate è modificata.

Questo significa che la funzione d'onda forma una rappresentazione del gruppo di rotazione, $SO(3)$. Ora dal punto di vista della teoria dei gruppi è importante sapere quali sono le rappresentazioni *irriducibili*, cioè oggetti che si trasformano tra di loro. Come è chiaro intuitivamente, poiché una rotazione tridimensionale non può cambiare la grandezza del momento angolare, le rappresentazioni irriducibili corrispondono esattamente ai *multipletti* di stati di momento angolare definito (autostati del momento angolare quadrato). Nel caso di una particella senza spin, allora, essi sono le armoniche sferiche $Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$, $m=\ell,\ell-1,\ldots-\ell$. Una funzione d'onda generica può essere sviluppata in termini di tali armoniche,

$$\psi(\mathbf{r})=\sum_{\ell,m}R_{\ell,m}(r)Y_{\ell,m}(\theta,\phi). \tag{7.151}$$

Allora il cambiamento della forma funzionale della funzione d'onda (7.150) significa

$$\begin{aligned}\psi\to\psi' &= e^{i\omega\cdot\hat{\mathbf{L}}}\psi \\ &= \sum_{\ell,m}R_{\ell,m}(r)e^{i\omega\cdot\hat{\mathbf{L}}}Y_{\ell,m}(\theta,\phi).\end{aligned} \tag{7.152}$$

Ma poiché gli operatori $\mathbf{L}$ non possono cambiare il valore di ℓ si avrà

$$e^{i\omega\cdot\hat{\mathbf{L}}}Y_{\ell,m}(\theta,\phi)=\sum_{m\ =-\ell}^{\ell}D^{\ell}_{m\ ,m}(\omega)Y_{\ell,m\ }\ , \tag{7.153}$$

dove la matrice

$$D^{\ell}_{m\ ,m}(\omega)\equiv\langle\ell,m'|e^{i\omega\cdot\hat{\mathbf{L}}}|\ell,m\rangle, \tag{7.154}$$

è chiamata *matrice di rotazione.*

La funzione d'onda di particella con spin s ha $2s+1$ componenti; essa si trasforma secondo la legge

$$\psi\to e^{i\omega\cdot(\hat{\mathbf{L}}+\hat{\mathbf{s}})}\,\psi, \tag{7.155}$$

$$\psi(\mathbf{r})=\begin{pmatrix}\psi_1(\mathbf{r})\\ \psi_2(\mathbf{r})\\ \vdots\\ \psi_{2s+1}(\mathbf{r})\end{pmatrix}. \tag{7.156}$$

L'operatore $\mathbf{L}$ agisce sulla dipendenza da $\mathbf{r}$ di ciascun componente, mentre lo spin $\mathbf{s}$ agisce sullo spazio di spinore,

$$\psi'_{\sigma}=\sum_{\sigma}\left(e^{i\omega\cdot\hat{\mathbf{s}}}\right)_{\sigma,\sigma}\ \psi_{\sigma}\ . \tag{7.157}$$

I suoi elementi di matrice sono esattamente determinati dalle (7.95), (7.96), (7.97) (leggi $J_1 \to s_x$, $J_2 \to s_y$, $J_3 \to s_z$,). Le componenti del momento angolare totale

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s} \tag{7.158}$$

obediscono alla regola standard del momento angolare.

Nota 1

Se l'Hamiltoniana H è indipendente dallo spin, il sistema può avere la funzione d'onda fattorizzata:

$$\psi_\sigma(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})\chi_\sigma. \tag{7.159}$$

Per esempio, questo è il caso per l'Hamiltoniana dell'atomo di idrogeno nell'approssimazione non relativistica

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}. \tag{7.160}$$

Le prime correzioni relativistiche ad essa sono date dai termini

$$\Delta H = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3} + \frac{e^2}{2m^2 r^3}\mathbf{L}\cdot\mathbf{s} + \frac{\pi e^2}{2m^2}\delta^3(\mathbf{r}). \tag{7.161}$$

Si osservi che l'Hamiltoniana totale $H + \Delta H$ è invariante per rotazioni. Infatti

$$[\mathbf{J}, H + \Delta H] = 0, \tag{7.162}$$

dove $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{s}$. (**Esercizio**: Dimostratela.)

Nota 2

Nel caso di spin 1/2 l'operatore di spin è rappresentato da tre matrici di Pauli, $s_i = \frac{1}{2}\sigma_i$. Un'identità molto utile è

$$e^{i\mathbf{a}\cdot\sigma} = \cos|\mathbf{a}| + i\frac{\mathbf{a}}{|\mathbf{a}|}\cdot\sigma\,\sin|\mathbf{a}|, \tag{7.163}$$

dove $\mathbf{a}$ è un vettore costante. (**Problema**: Dimostrate la (7.163) usando le proprietà delle matrici di Pauli, (7.104)).

7.9. Matrici di rotazione: spin $\frac{1}{2}$

La funzione d'onda di spin (per $s = \frac{1}{2}$) si trasforma, per una rotazione di angolo ϕ attorno alla direzione $\mathbf{n}$, come

$$\chi \to \exp(\frac{i}{2}\phi(\mathbf{n}\cdot\sigma))\,\psi \equiv U(\phi\mathbf{n})\,\psi. \tag{7.164}$$

Con l'uso dell'identità (7.163) la matrice di rotazione può essere calcolato esplicitamente:

$$U(\phi\mathbf{n}) = \cos\frac{\phi}{2} + i\mathbf{n}\cdot\sigma\sin\frac{\phi}{2}. \tag{7.165}$$

Per esempio, per una rotazione attorno all'asse z,

$$U_z(\phi) = \begin{pmatrix} e^{i\phi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi/2} \end{pmatrix}; \tag{7.166}$$

mentre per rotazioni attorno agli assi x e y

$$\begin{aligned} U_x(\phi) &= \begin{pmatrix} \cos\frac{\phi}{2} & i\sin\frac{\phi}{2} \\ i\sin\frac{\phi}{2} & \cos\frac{\phi}{2} \end{pmatrix}; \\ U_y(\phi) &= \begin{pmatrix} \cos\frac{\phi}{2} & \sin\frac{\phi}{2} \\ -\sin\frac{\phi}{2} & \cos\frac{\phi}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{7.167}$$

Si osservi che per una rotazioni di angolo 2π,

$$U_x(2\pi) = -\mathbf{1}; \quad U_y(2\pi) = -\mathbf{1}; \quad U_z(2\pi) = -\mathbf{1}: \tag{7.168}$$

la funzione d'onda di una particella con spin 1/2 cambia segno! In questo senso (dal punto di vista della teorie dei gruppi) questi sono le rappresentazioni di particolare tipo (detta "proiettiva" o "spinoriale") del gruppo di rotazioni $SO(3)$; *spinori* sono proprio i nomi dati a questi oggetti. I *vettori* si trasformano esattamente come $\mathbf{r}$ e perciò $U(2\pi) = \mathbf{1}$ per essi.

(**Esercizio:** Si verifichi che le matrici $U_x(\phi), U_y(\phi), U_z(\phi)$ sono infatti unitarie.)

La matrice di rotazione per una generica rotazione è di solito espressa in termini di tre angoli di Eulero, α, β e γ.

$$\begin{aligned} D^{1/2} \equiv U(\alpha,\beta,\gamma) &= U_z(\gamma)\,U_y(\beta)\,U_z(\alpha) \\ &= \begin{pmatrix} e^{i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} & e^{-i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2} \\ -e^{i(\alpha-\gamma)/2}\sin\frac{\beta}{2} & e^{-i(\alpha+\gamma)/2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{7.169}$$

Nota

Le proprietà di trasformazione (matrici di rotazione) per particelle di spin $S = \frac{n}{2}$, $n = 1, 2, 3, \ldots$ generico possono essere trovate nel seguente modo. Prendiamo n spinori (ciascuno con $s = 1/2$) e costruiamo i loro prodotti, *totalmente simmetrici* per scambi di n spinori. Ci sono esattamente $n+1$ tali combinazioni, analoghe al tripletto

di stati (7.143) nel caso particolare $n = 2$. È ovvio che le rotazioni non possono cambiare le proprietà di simmetrie, dunque questi $n+1$ oggetti si trasformano tra di loro per rotazioni (i.e., è una rappresentazione irriducibile). Dal numero quantico azimutale dello "stato più alto",

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_2 \cdots \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_n \tag{7.170}$$

($S_z = n/2$) si apprende che questo $n+1$ -pletto di stati corrispondono ad uno spin $S = n/2$. Perciò la matrice di rotazione per S generico è semplicemente il prodotto tensoriale di $n = 2S$ matrici (7.169), simmetrizzati per scambi di n indici.

Da quanto sopra segue che le funzioni d'onda di spin interi (n pari) qualsiasi ritornano a se stesso dopo una rotazione di angolo 2π, mentre le funzionei d'onda di particelle con spin semiinteri cambiano segno.

7.10. Teorema di Wigner-Eckart

Consideriamo uno stato descritto dalla funzione d'onda $\psi_0(r)$: una funzione d'onda dipendente solo dal modulo $r = |\mathbf{r}|$ della posizione. Ovviamente tale stato corrisponde allo stato $\ell = 0$ del momento angolare orbitale. Ora, gli stati

$$\psi_i(r) = \text{cost.}\mathbf{r}_i \psi_0(r) \tag{7.171}$$

ottenuto con l'azione di un operatore vettoriale su $\psi_0(r)$ avranno invece $\ell = 1$, come si vede dalle proporzionalità di questi stati con $Y_{1,m}(\theta, \phi)$. Il valore di ℓ, quindi le corrispondenti proprietà per rotazioni, non dipendono dal dettaglio dell'operatore (e dello stato) ma solo dal fatto che l'operatore $\mathbf{r}$ è un vettore e che lo stato su cui agisce ha $\ell = 0$. Infatti, gli stati

$$\psi_i(r) = \text{cost.}\mathbf{p}_i \psi_0(r) \tag{7.172}$$

hanno lo stesso valore di $\ell (= 1)$ perciò la stessa legge di trasformazione. Generalizzando questa discussione al generici stati di momento angolare e generici operatori, si arriva ad un teorema importante dovuto a Wigner e Eckart.

Un operatore O si trasforma come

$$O \to e^{i\omega \cdot \hat{\mathbf{J}}} \, O \, e^{-i\omega \cdot \hat{\mathbf{J}}}; \tag{7.173}$$

mentre uno stato qualsiasi come

$$|\,\rangle \to e^{i\omega \cdot \hat{\mathbf{J}}} |\,\rangle. \tag{7.174}$$

Abbiamo visto che particolari stati, quelli col momento angolare definito (J, M), si trasformano *in un modo semplice e universale* (vedi (7.153)),

$$|J, M\rangle \to \sum_{M} D^{J}_{M,M}(\omega)|J, M'\rangle. \tag{7.175}$$

Si noti che la matrice di rotazione di spin J è nota una volta per tutte; essa non dipende né dai dettagli dinamici della funzione d'onda né dalla natura del momento angolare stesso (i.e., se esso è dovuto ad un moto orbitale o se si tratta di spin; se il sistema è elementare o composto, ecc.), ma dipende solo dal valore di j.

Analogamente certi operatori si trasformano in un modo semplice. Operatori come $\mathbf{r}^2$, $\mathbf{p}^2$, $U(r)$, sono *scalari*: essi sono invarianti per rotazioni. Operatori $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$, e $\mathbf{J}$, per esempio, sono *vettori*. I prodotti di vettori sono genericamente chiamati *tensori*.

Per lo studio delle proprietà della trasformazione per rotazioni spaziali, è conveniente riorganizzare le componenti dei tensori (normalmente espressi in termini di componenti *cartesiane*), e introdurre la nozione di *tensori sferici*. Un operatore tensoriale sferico di rango 1 è equivalente ad un vettore (A_x, A_y, A_z) ma le sue componenti sono chiamate $T_{1,m}$, $m = 1, 0, -1$, dove

$$T_{1,1} = -i\frac{A_x + iA_y}{\sqrt{2}}; \quad T_{1,0} = iA_z; \quad T_{1,-1} = i\frac{A_x - iA_y}{\sqrt{2}}. \tag{7.176}$$

Nel caso dell'operatore $\mathbf{r}$, il tensore sferico corrispondente è semplicemente

$$T_{1,1} = -i\frac{x + iy}{\sqrt{2}}; \quad T_{1,0} = iz; \quad T_{1,-1} = i\frac{x - iy}{\sqrt{2}} : \tag{7.177}$$

essi sono proporzionali alle funzioni armoniche sferiche $Y_{1,1}, Y_{1,0}$, e $Y_{1,-1}$. (Vedi (7.81).)

Le relazioni inverse,

$$A_x = i\frac{T_{1.1} - T_{1,-1}}{\sqrt{2}}; \quad A_y = \frac{T_{1,1} + T_{1,-1}}{\sqrt{2}}; \quad A_z = -iT_{1,0}, \tag{7.178}$$

sono anche esse utili.

II tensore sferico di rango 2 (di "spin 2") è, in termini di componenti cartesiane del tensore simmetrico $(A_{xx}, A_{xy} = A_{yx}$, ecc),

$$\begin{aligned} T_{2,0} &= \sqrt{\frac{1}{6}}(A_{xx} + A_{yy} - 2A_{zz}); \\ T_{2,\pm1} &= \pm(A_{xz} \pm iA_{yz}); \\ T_{2,\pm2} &= -\frac{1}{2}(A_{xx} - A_{yy} \pm 2iA_{xy}). \end{aligned} \tag{7.179}$$

Per costruzione i tensori sferici di "spin" p con $2p+1$ componenti si trasformano con la semplice legge

$$\begin{aligned} {T_q}^p &\to e^{i\omega\cdot\hat{\mathbf{J}}}\,{T_q}^p\,e^{-i\omega\cdot\hat{\mathbf{J}}} \\ &= \sum_q {D^p}_{q,q}\,T_q^p. \end{aligned} \tag{7.180}$$

Vuol dire che l'azione di un tensore sferico ${T_q}^p$ su uno stato $|j,m;n\rangle$ produce un altro stato

$${T_q}^p|j,m;n\rangle \tag{7.181}$$

che ha la stessa proprietà angolare del prodotto

$$|p,q\rangle|j,m\rangle. \tag{7.182}$$

Di conseguenza gli elementi di matrice

$$\langle J,M;n'|{T_q}^p|j,m;n\rangle \tag{7.183}$$

dove n, n' indicano tutti gli altri numeri quantici (e.g., radiale, tipo di particelle, ecc.) sono proporzionali ai coefficienti di Clebsch-Gordan,

$$\langle J,M;n'|{T_q}^p|j,m;n\rangle = \langle p,j;J,M|p,q,j,m\rangle\langle J,n'\|\mathbf{T}^p\|j,n\rangle, \tag{7.184}$$

(**teorema di Wigner-Eckart**). Nella (7.184) il coefficiente di proporzionalità, $\langle J,n'\|\mathbf{T}^p\|j,n\rangle$, chiamato *elemento di matrice ridotto*, dipende solo dalla grandezza dei momenti angolari e altri numeri quantici dinamici, ma non dai numeri quantici azimutali. Tutte le dipendenze azimutali sono contenute nei coefficienti di Clebsch-Gordan che sono universali. La (7.184) è molto potente: essa fornisce relazioni non banali tra numerosi elementi di matrice (che differiscono solo per M, q, m_1) in termini di una sola quantità.

8. Gruppi e Rappresentazioni: Elementi di Teoria dei Gruppi

8.1. Assiomi del gruppo e alcuni esempi

Un insieme G, nel quale è definita l'operazione di *moltiplicazione*,

$$a \in G, \quad b \in G \qquad \to \qquad c = a\cdot b \in G, \tag{8.1}$$

è chiamato gruppo se i seguenti assiomi sono soddisfatti:

i) associatività del prodotto:

$$(a \cdot b) \cdot c = a \cdot (b \cdot c); \tag{8.2}$$

ii) esistenza dell'elemento unità e, tale che

$$ea = a \tag{8.3}$$

per ogni elemento $a \in G$;

iii) ogni elemento a possiede un'inverso (a sinistra), a^{-1}

$$a^{-1} \cdot a = e. \tag{8.4}$$

Un gruppo G è Abeliano (commutativo) se per ogni coppia dei suoi elementi vale

$$a \cdot b = b \cdot a, \tag{8.5}$$

altrimenti il gruppo è non Abeliano.

Es. 1. L'insieme di numeri interi forma un gruppo (commutativo) per addizione, i.e., se la moltiplicazione è definita come

$$a \cdot b \equiv a + b. \tag{8.6}$$

Es. 2. Gruppo di permutazione di tre oggetti (A, B, C) messi in posizioni $1, 2, 3$: ci sono sei elementi nel gruppo,

$$\begin{aligned} e \quad &: \quad (ABC) \to (ABC); \\ (12) \quad &: \quad (ABC) \to (BAC); \\ (23) \quad &: \quad (ABC) \to (ACB); \\ (31) \quad &: \quad (ABC) \to (CBA); \\ (123) \quad &: \quad (ABC) \to (CAB); \\ (321) \quad &: \quad (ABC) \to (BCA). \end{aligned} \tag{8.7}$$

La regola di moltiplicazione si trova direttamente, per es. $(12) \cdot (23) = (123)$; $(23) \cdot (123) = (31)$; ecc. (N.B. l'operazione che sta a destra va eseguita per prima).

Es. 3. L'insieme di matrici complesse $N \times N$ con determinante unitario,

$$G = \{M : \det M = 1\}, \tag{8.8}$$

in cui la moltiplicazione è definita normalmente col prodotto matriciale, forma il gruppo lineare speciale $SL(N, C)$.

Es. 4. L'insieme di matrici ortogonali $d \times d$ reali con determinante unitario,

$$G = \{O : O^T O = \mathbf{1}; \det O = 1\}, \tag{8.9}$$

forma il gruppo ortogonale, $SO(d)$. Gli elementi di questo gruppo possono essere identificati con tutte le possibili rotazioni tri-dimensionali (per $d = 3$) degli assi di coordinate. $SO(d)$ può essere definito come gruppo degli operatori di trasformazione (rotazioni) nello spazio di vettori d, che lasciano invariante il modulo quadrato,

$$\mathbf{x}^T \cdot \mathbf{x} \tag{8.10}$$

dei vettori.

Es. 5. L'insieme di matrici unitarie $N \times N$ complesse,

$$G = \{U : U^\dagger U = \mathbf{1}; \}, \tag{8.11}$$

forma il gruppo untario $U(N)$. Le matrici unitarie con $\det U = 1$ formano il gruppo unitario speciale, $SU(N)$.

Es. 6. Il gruppo di Lorentz è formato dalle matrici 4×4 reali, L, che lasciano invariante la metrica

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{8.12}$$

i.e.,

$$L^t \mathbf{g} L = L. \tag{8.13}$$

Equivalentemente, il gruppo di Lorentz è il gruppo di trasformazioni quadrivettoriali (t, x, y, z) che lasciano invariante

$$x_\mu x^\mu = t^2 - x^2 - y^2 - z^2. \tag{8.14}$$

N.B. I gruppi degli esempi 2 - 6 sopra sono non Abeliani, ad eccezione del $SO(2)$ (gruppo di rotazioni nel piano $x - y$) che è commutativo.

Esercizio Dimostrare che il gruppo unitario $U(n)$, visto come gruppo di trasformazioni sullo spazio vettoriale complesso n dimensionale, lascia invariata la forma quadratica (o il prodotto scalare Hermitiano)

$$\mathbf{z}^\dagger \cdot \mathbf{z} = \sum_{i=1}^{n} z_i^* z_i, \tag{8.15}$$

dove $(z_1, z_2, \ldots, z_n)$ sono le componenti di un vettore complesso qualsiasi.

Prodotto diretto dei gruppi

Dati due gruppi G e H, il prodotto diretto $G \otimes H$ è definito dagli elementi (g, h) dove $g \in G, \quad h \in H,$ e i loro prodotti sono definiti da

$$(g_1, h_1) \cdot (g_2, h_2) = (g_1\, g_2,\; h_1\, h_2). \tag{8.16}$$

8.2. Rappresentazione del Gruppo

Dato un gruppo G, l'insieme R di matrici $N \times N$ (con N finito o infinito) M, forma una *rappresentazione* del gruppo G, se ad ogni elemento g di G corrisponde un elemento di R;

$$g \to M(g) \in R, \tag{8.17}$$

tale che

$$M(g_1)M(g_2) = M(g_1 g_2), \tag{8.18}$$

i.e., tale che la legge di moltiplicazione sia conservata.

In Meccanica Quantistica gli operatori lineari O possono essere visti equivalenemente come matrici (finite o infinito-dimensionali) tramite la corrispondenza,

$$O_{mn} = \langle m|O|n\rangle, \tag{8.19}$$

dove $\{|m\rangle\}$ è una base completa e ortonormale di stati. Le rappresentazioni di un gruppo in termini di operatori lineari possono essere unitarie o non unitarie. Le rappresentazioni in termini di matrici unitarie sono *rappresentazioni unitarie*.

Es. 1. Il gruppo di permutazione ha una rappresentazione,

$$M(e) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad M(12) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad M(13) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \tag{8.20}$$

$$M(23) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad M(123) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad M(321) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{8.21}$$

Se esiste una trasformazione di similitudine, S, tale che

$$M(g) = S\, \tilde{M}(g)\, S^{-1}, \qquad \forall g \in G, \tag{8.22}$$

le rappresentazioni $M(g)$ e $\tilde{M}(g)$ sono equivalenti.

Def. Una rappresentazione di un gruppo G è detto **riducibile** se essa è equivalente ad una rappresentazione di forma blocco-diagonale,

$$M(g) = \begin{pmatrix} M_1(g) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & M_2(g) \end{pmatrix}, \quad \forall g \in G; \tag{8.23}$$

altrimenti esso è **irriducibile**.

Lo spazio lineare di vettori in cui agiscono le matrici $M(g)$ è chiamato *spazio delle rappresentazioni.*

Nelle applicazioni in Meccanica quantistica lo spazio delle rappresentazioni è lo spazio delle funzioni d'onda. Ma poiché gli stati quantistici di un dato sistema sono descritti dai raggi nello spazio di Hilbert (i.e., $\psi \sim c\psi,\ c \neq 0$), in generale dovremo permettere una rappresentazione di tipo generalizzato, i.e.,

$$\psi \to U(g)\psi, \qquad U(g_1) \cdot U(g_2) = e^{i\omega(g_1,g_2)} U(g_1 \cdot g_2), \tag{8.24}$$

dove ω è una fase che in generale dipende sia da g_1 che da g_2. Tale rappresentazione è chiamata rappresentazione proiettiva.

8.3. Gruppo di Lie e Algebra di Lie

Consideriamo un gruppo continuo G. Gli elementi di un gruppo continuo dipendono da uno o più parametri $\{\alpha\}$ in modo continuo,

$$g = g(\{\alpha\}). \tag{8.25}$$

Es. Il gruppo $SO(2)$ è un gruppo continuo, parametrizzato da un parametro θ, che prende valore nell'intervallo $0 \leq \theta \leq 2\pi$.

La varietà (spazio) su cui vivono i parametri del gruppo è la varietà del gruppo. Quando la varietà del gruppo è una varietà analitica (rispetto ai suoi parametri) si ha un gruppo di Lie. (La definizione più precisa del gruppo di Lie si trova per es., in Barut and Raczka, "Theory of Group Representations and Applications".) Se inoltre lo spazio dei parametri del gruppo è compatto (senza la pretesa di massima generalità, uno spazio chiuso e limitato), si ha un gruppo di Lie compatto. I gruppi $SO(N)$ e $SU(N)$ sono gruppi di Lie compatti.

Uno spazio in cui un cammino chiuso arbitrario è contrattibile in maniera continua ad un punto è detto *semplicemente connesso.*

Nota: Uno spazio in cui due punti arbitrari sono connessi da un cammino continuo, è detto invece *connesso per archi.*

Es. La sfera S^2 è uno spazio semplicemente connesso, poiché ovviamente ogni cammino chiuso su di esso può essere modificato ad un punto in modo continuo; l'anello S^1 (l'insieme dei punti (x, y) che soddisfano $x^2 + y^2 = 1$) non è semplicemente conesso perché su di esso esistono cammini chiusi non contrattibili, ad es., $(\cos n\theta, \sin n\theta)$, $0 \leq \theta \leq 2\pi$, con $n = 1, 2, \ldots$); analogamente il toro (topologicamente $S^1 \times S^1$) non è semplicemente connesso, anche se è connesso per archi. Infatti, ci sono due classi di cammini chiusi non banali su un toro (disegnateli), che sono non contrattibili.

Ogni rappresentazione di un gruppo di Lie compatto è equivalente ad una rappresentazione in termine di operatori unitari. Ogni elemento di un gruppo unitario che si possa ottenere dall'elemento unità con una variazione continua dei parametri può essere scritto come

$$U(\{\alpha\}) = \exp i\alpha_a X_a, \tag{8.26}$$

dove α_a, $a = 1, 2, \ldots N$ sono parametri reali e X_a sono operatori Hermitiani. X_a sono *generatori* delle trasformazioni infinitesime,

$$U(\{\epsilon\}) \simeq \mathbf{1} + i\epsilon_a X_a + O(\epsilon^2). \tag{8.27}$$

Es. Non tutti gli elementi di un gruppo continuo sono ottenibili tramite una variazione continua dei parametri. Per es., il gruppo $O(N)$ (gruppo ortogonale) contiene elementi con $\det O = -1$ che non sono connessi all'elemento unità in maniera continua. Il gruppo $SO(3)$ è connesso per archi ma non è semplicemente connesso (vedi dopo).

I generatori X_a del gruppo G obbediscono le relazioni di chiusura

$$[X_a, X_b] = \sum_c i f_{abc} X_c, \tag{8.28}$$

dove

$$[X_a, X_b] \equiv X_a X_b - X_b X_a \tag{8.29}$$

sono commutatori tra due operatori X_a e X_b. Le relazioni (8.28) formano l'*algebra* del gruppo G, g. Le costanti f_{abc} che caratterizzano le proprietà attorno all'unità del gruppo dato sono *costanti di struttura* del gruppo.

Momento angolare: L'algebra delle componenti del momento angolare tridimensionale è l'algebra $so(3)$, con generatori, J_1, J_2, J_3. Le costanti di struttura sono $f_{abc} = \epsilon_{abc}$ in questo caso. L'algebra del gruppo $SU(2)$ e quella del gruppo $SO(3)$ sono le stesse: $su(2) \sim so(3)$. La struttura globale dei due gruppi è tuttavia diversa, il gruppo $SO(3)$ non è semplicemente connesso mentre il gruppo $SU(2)$ lo è (vedi la nota successiva). Infatti, le rotazioni tridimensionali possono essere parametrizzate in termini di tre angoli di Eulero, l'angolo α di una rotazione attorno all'asse z $(0 \leq \alpha \leq 2\pi)$; l'angolo β della rotazione attorno all'asse nuovo y $(0 \leq \beta \leq \pi)$; e l'angolo γ della terza rotazione attorno all'asse z nuovo $(0 \leq \gamma \leq 2\pi)$. L'elemento $M_1 = (\alpha, \beta, \gamma) = (\pi, 0, \pi)$ coincide con l'identità come operazione di rotazione, per cui il cammino che connette l'unità $e = (0, 0, 0)$ al punto M_1 è un cammino chiuso, ma non contrattibile.

Nota: Gli elementi del gruppo $SU(2)$ possono essere parametrizzati come

$$U = \begin{pmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{pmatrix}, \tag{8.30}$$

con

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \tag{8.31}$$

(Verificate che le condizioni $UU^\dagger = 1$; e $\det U = 1$ che definiscono un gruppo $SU(N)$ siano soddisfatte con le matrici suddette). Ponendo $a = x_1 + ix_2$ e $b = x_3 + ix_4$, la (8.31) si riduce a

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 1, \tag{8.32}$$

che dimostra che il gruppo $SU(2)$ è topologicamente S^3 ed è perciò semplicemente connesso.

Rappresentazione spinoriale:

La funzione d'onda di particelle di spin semi-interi è un esempio di rappresentazione proiettiva (8.24). Infatti, le componenti di spin della funzione d'onda si trasformano, per una rotazione tridimensionale degli assi delle coordinate, mediante la matrice di rotazione. Per spin 1/2 la matrice di rotazione è data nella (7.169). Esse si trasformano, per una rotazione di 2π, come

$$\psi \to -\psi; \tag{8.33}$$

esse forniscono *rappresentazione spinoriale* del gruppo $SO(3)$.

9. Simmetrie in Meccanica Quantistica

9.1. Considerazioni generali

Il concetto della simmetria e le conseguenti leggi di conservazione non sono proprietà esclusive della Meccanica Quantistica. Basti ricordare il legame tra l'invarianza per traslazioni spaziali del sistema e la conservazione dell'impulso; quello tra l'omogeneità del tempo e la conservazione dell'energia, ecc., in Meccanica Classica. Tuttavia l'idea della simmetria porta le conseguenze più profonde in Meccanica Quantistica.

Supponiamo che in un sistema esista un operatore unitario S che commuta con l'Hamiltoniana:

$$[S, H] = 0. \tag{9.1}$$

Ma poiché S, essendo unitario, soddisfa la relazione

$$SS^{\dagger} = S^{\dagger}S = \mathbf{1}, \tag{9.2}$$

la (9.1) è equivalente con

$$S^{\dagger}HS = H : \tag{9.3}$$

S è una trasformazione unitaria che lascia invariante l'Hamiltoniana. Abbiamo già visto alcuni esempi di tali operatori:

$$S = e^{i\hat{\mathbf{J}}\cdot\omega} \tag{9.4}$$

che descrive una rotazione spaziale;

$$S = e^{i\hat{p}\cdot r_0/\hbar} \tag{9.5}$$

che rappresenta una traslazione.

Una delle possibili conseguenze di una simmetria è la conservazione di una carica (numero quantico) associata. Supponiamo infatti che lo stato $|\psi\rangle$ sia un autostato di una quantità dinamica (operatore Hermitiano) G, tale che

$$S \simeq \mathbf{1} - i\epsilon G + \ldots, \tag{9.6}$$

i.e., G è un generatore di S. Dalle (9.1) e (9.3) segue che

$$[G, H] = 0. \tag{9.7}$$

Ora dall'ipotesi,

$$G|\psi(0)\rangle = g|\psi(0)\rangle. \tag{9.8}$$

Lo stato all'istante $t > 0$ è dato da

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle, \tag{9.9}$$

per cui

$$G|\psi(t)\rangle = Ge^{-iHt/\hbar}|\psi(0)\rangle = e^{-iHt/\hbar}G|\psi(0)\rangle = g|\psi(t)\rangle. \tag{9.10}$$

Il sistema dunque rimane autostato di G durante l'evoluzione, la "carica" g è conservata.

La conservazione della carica elettrica nelle interazioni fondamentali è dovuta a una tale ragione. L'operatore di carica elettrica Q agisce sugli stati di particelle elementari come

$$Q|e\rangle = -e|e\rangle; \quad Q|p\rangle = +e|p\rangle; \tag{9.11}$$

$$Q|n\rangle = 0; \quad Q|\pi^+\rangle = +e|\pi^+\rangle, \tag{9.12}$$

ecc., dove i ket indicano gli stati di un singolo elettrone, del protone, del neutrone, e del pione +, rispettivamente. Q commuta con l'Hamiltoniana di tutte le forze conosciute oggi (le forze gravitazionali; le forze elettrodeboli; le interazioni forti): questo fatto garantisce che la carica totale del sistema sia conservata. Si noti che in Meccanica Quantistica nonrelativistica che si studia in questo corso la conservazione della carica elettrica è una conseguenza della conservazione del numero della particella; vice versa, nell'ambito relativistico dove le particelle possono essere prodotte o distrutte la conservazione della carica elettrica presenta una regola di selezione non banale.

Un'altra conseguenza della simmetria è la degenerazione dei livelli. Si consideri uno stato stazionario

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \tag{9.13}$$

e che esista un operatore Hermitiano G che commuta con H. Supponiamo però che lo stato $|\psi_n\rangle$ non sia un autostato di G:

$$G|\psi_n\rangle \neq \text{cost.}|\psi_n\rangle. \tag{9.14}$$

Ma dalla commutatività di G con H segue che

$$H\{G|\psi_n\rangle\} = GH|\psi_n\rangle = E_n\{G|\psi_n\rangle\} \tag{9.15}$$

il che implica una degenerazione dello stato stazionario. Un tipico esempio è quello dovuto alla simmetria per rotazioni: se si prende $\{H, \mathbf{L}^2, L_z\}$ come osservabili (operatori simultaneamente diagonalizzati), la presenza di altri operatori L_x, L_y che commutano anche essi con H ma che non possono esere diagonali (non commutando con L_z) implica che ogni livello è degenere (tranne lo stato con $\mathbf{L}^2 = 0$.)

9.2. Parità ($\mathcal{P}$)

Ci sono le simmetrie *continue* (come rotazioni, traslazioni) in cui l'operazione di simmetria è descritta da uno o più parametri continui, e le simmetrie *discrete* che non hanno tali parametri. La partà ne è un esempio tipico. L'operazione di parità è definito da

$$\mathcal{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \tag{9.16}$$

sugli stati, e da

$$\mathcal{P}O(\mathbf{r}, \mathbf{p})\mathcal{P}^{-1} = O(-\mathbf{r}, -\mathbf{p}) \tag{9.17}$$

sugli operatori. Si tratta dunque di riflessione spaziale. Se H è invariante per riflessione spaziale,

$$\mathcal{P}H\mathcal{P}^{-1} = H \tag{9.18}$$

(o equivalentemente, $\mathcal{P}H = H\mathcal{P}$,) allora la partà è conservata (i.e., $\mathcal{P}$ è un operatore di simmetria).

Visto che $\mathcal{P}$ commuta con l'Hamiltoniana, gli stati stazionari possono scelti autostati anche di $\mathcal{P}$. Gli autovalori di parità sono limitati a ± 1, perché ovviamente

$$\mathcal{P}^2 = \mathbf{1}. \tag{9.19}$$

Gli stati stazionari sono perciò classificati secondo la parità:

$$\mathcal{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) = +\psi(\mathbf{r}) \tag{9.20}$$

per gli stati di parità +;

$$\mathcal{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r}) \tag{9.21}$$

per gli stati di parità −.

La parità è un buon numero quantico quando il potenziale ha la simmetria sferica, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, i.e., quando il momento angolare è conservato. Infatti per gli stati di momento angolare definito, $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{\ell,m}(\theta, \phi)$, si ha una semplice relazione,

$$\mathcal{P} = 1, \quad se \quad \ell = 2n, \; n = 0, 1, 2, \ldots; \tag{9.22}$$

$$\mathcal{P} = -1, \quad se \quad \ell = 2n+1, \; n = 0, 1, 2, \ldots. \tag{9.23}$$

Tale relazione tra la conservazione del momento angolare e quella della parità, tuttavia, non significa che quest'ultima è una conseguenza del primo, in generale. Ci sono i casi in cui il potenziale è invariante per riflessione spaziale,

$$V(-\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}), \tag{9.24}$$

perciò la parità è conservata, ma in cui il momento angolare non è un buon numero quantico. Basti pensare un potenziale che dipende, per esempio, dalla combinazione, $x^2 + 2y^2 + 7z^2$.

Come un altro esempio in cui l'indipendenza della parità rispetto al momento angolare si manifesta chiaramente, si consideri un sistema di due particelle, senza interazioni tra di loro, che si muovono in un campo (comune) a simmetria centrale. La funzione d'onda è il prodotto di due funzioni d'onda, ciascuno un autostato di momento angolare orbitale, con ℓ_1, ℓ_2. Il momento angolare totale L potrà prendere valori tra $\ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ldots, |\ell_1 - \ell_2|$. Il sistema è chiaramente un autostato di parità con l'autovalore,

$$\mathcal{P} = (-)^{\ell_1 + \ell_2}, \tag{9.25}$$

e questo in generale non coincide con $(-)^L$.

La parità è un concetto essenzialmente quantistica. La sua importanza in Meccanica Quantistica è accentuata dal fatto che empiricamente alcune particelle elementari portano la parità *intrinseca* negativa, insieme all parità dovuta al moto orbitale. La

situazine è analoga allo spin (il momento angolare "intrinseco", non legato al moto orbitale). Per esempio,

$$\mathcal{P}|\pi\rangle = -|\pi\rangle; \quad \mathcal{P}|K\rangle = -|K\rangle; \quad \mathcal{P}|p\rangle = +|p\rangle; \tag{9.26}$$

$$\mathcal{P}|n\rangle = +|n\rangle; \quad \mathcal{P}|\bar{p}\rangle = -|\bar{p}\rangle; \tag{9.27}$$

ecc., dove i ket rappresentano gli stati di alcune particelle elementari al riposo, quindi sprovvisti di momento angolare orbitale. Solo la parità totale (il prodotto di parità intrinseca e la parità del moto orbitale) è conservata.

Gli operatori di spin si trasformano per parità come quello del momento angolare, i.e.,

$$\mathcal{P}\mathbf{s}\mathcal{P}^{-1} = \mathbf{s} : \tag{9.28}$$

è pari. Al contrario, l'operatori dell'impulso ovviamente è dispari così come quello della posizione. In generale, gli operatori possono essere classificati secondo la loro parità, insieme al valore di spin: l'impulso, la posizione, il potenziale vettoriale, ecc., sono *vettori*; lo spin, il momento angolare orbitale sono *vettori assiali*. Le quantità scalari (invarianti per rotazioni per definizione) che cambiano segno per riflessione spaziale sono chiamate *pseudoscalari*.

La parità, nonostante la sua definizione naturale, non è una simmetria esatta della Natura, ma è una simmetria approssimativa. Tra le interazioni fondamentali, le interazioi gravitazionali, le interazioni elettromagnetiche e le interazioni forti rispettano la parità, mentre le interazioni deboli (le interazioni responsabili al "decadimento beta" dei nuclei) la violano. Nel linguaggio più moderno, le interazione dovuto allo scambio di particelle W e Z non sono invarianti per parità.

9.3. Inversione del tempo (time reversal)

Un altro esempio di una simmetria discreta è l'inversione del tempo, T. In Meccanica Classica, l'equazione di Newton,

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla V \tag{9.29}$$

è invariante per l'inversione $t \to -t$. Questo significa che se un moto da $(\mathbf{r}_1, t_1)$ a $(\mathbf{r}_2, t_2)$ è possibile (i.e., è una soluzione dell'equazione (9.29), lo è anche un'altro moto da $(\mathbf{r}_2, -t_2)$ a $(\mathbf{r}_1, -t_1)$, attraverso l'identico cammino, ma tracciato nel senso opposto.

In Meccanica Quantistica la dinamica è descritta dall'equazione di Schrödinger,

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = H\psi(\mathbf{r},t). \tag{9.30}$$

Per esempio per una particella in tre dimensioni si ha

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \tag{9.31}$$

La trasformazione $t \to t' = -t$ risulta un'equazione

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi(\mathbf{r},-t') = H\psi(\mathbf{r},-t'), \tag{9.32}$$

diversa in generale dall'equazione di Schrödinger originale. Sembrerebbe che l'invarianza per l'inversione del tempo sia impossibile in Meccanica Quantistica.

In verità, non c'è motivo per ritenere che la funzione d'onda del moto invertito sia semplicemente $\psi(\mathbf{r},-t)$. Infatti, prendendo il coniugato complesso dell'equazione sopra si trova

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t'}\psi^*(\mathbf{r},-t') = H^*\psi^*(\mathbf{r},t') \tag{9.33}$$

che assomiglia più all'eq.(9.30). L'equazione di Schrödinger sarà ritrovata se esiste in operatore *anti unitario* O tale che

$$OH^*O^{-1} = H. \tag{9.34}$$

Infatti in tal caso la funzione d'onda del moto invertito può essere preso come

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r},t) = O\psi^*(\mathbf{r},-t) : \tag{9.35}$$

è evidente allora che $\tilde{\psi}(\mathbf{r},t)$ soddisfa l'equazione di Schrödinger: è un moto realizzabile e descrive il moto invertito.

Un operatore O tale che per ogni vettori ψ,ϕ,

$$\langle O\phi|O\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle \tag{9.36}$$

(vedi (9.35)), è detto *antiunitario.* In contrasto, un operatore unitario U soddisfa ovviamente

$$\langle U\phi|U\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle, \tag{9.37}$$

come si vede dalla definizione, $UU^\dagger = U^\dagger U = 1$. È chiaro che sia nel caso di una trasformazione unitaria che nel caso di una trasformazione antiunitaria le predizioni

fisiche della teoria rimangono invariate. In questo contesto, esiste un teorema importante che riportiamo qui senza dimostrazione:

(Teorema di Wigner)

Ogni trasformazione di simmetria in Meccanica Quantistica è realizzata tramite o una trasformazione unitaria o una trasformazione antiunitaria.

Dalla discussione precedente traspare il fatto che anche l'invarianza per inversione del tempo, come nel caso della parità, è una proprietà di un dato tipo di interazione, piuttosto che un'assoluta legge di Natura. In Natura l'inversione del tempo (T) è una buona simmetria approssimativa delle interazioni fondamentali. Le interazioni gravitazionali, le interazioni elettromagnetiche e le interazioni forti rispettano T, mentre una parte piccola delle interazioni deboli, dovuto allo scambio della particella W, lo viola.

Il mistero attorno alla simmetria T deriva dal fatto che nonostante che T sia conservato quasi esattamente nella fisica micoscopica, l'invarianza per T è grossolanamente violata nel mondo macroscopico. Basti pensare alla seconda legge di termodinamica - dell'aumento dell'entropia - che implica una freccia preferita del tempo. Ora, è mai possibile che la minuscola violazione della simmetria T nelle interazioni fondamentali (che è certamente estranea per la stragrande maggioranza delle reazioni chimiche, elettromagnetiche e gravitazionali che sembrano dominare il mondo macroscopico) abbia a che fare con la seconda legge di termodinamica? L'espansione dell'universo in cui viviamo ha a che fare con essa?

10. Sistemi in Tre Dimensioni

10.1. Massa ridotta

L'Hamiltoniana di un sistema di due particelle con masse m_1, m_2 che interagiscono tramite il potenziale $V(\mathbf{r})$ dove

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \tag{10.1}$$

è la posizione relativa, è data da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2 + V(\mathbf{r}). \tag{10.2}$$

Cambiando le variabili

$$
\begin{aligned}
\mathbf{r} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; \\
\mathbf{R} &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}
\end{aligned}
\tag{10.3}
$$

si ha

$$
H = -\frac{\hbar^2}{2(m_1 + m_2)} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\mathbf{r}), \tag{10.4}
$$

dove

$$
\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{10.5}
$$

è la *massa ridotta*. Separando le variabili

$$
\psi = \Phi(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}), \tag{10.6}
$$

troviamo l'equazione per la funzione d'onda del moto relativo

$$
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H^{(rel)} \psi = \{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(\mathbf{r}) \} \tag{10.7}
$$

che è l'equazione di Schrödinger per una singola particella che si muove nel potenziale $V(\mathbf{r})$. Il problema di due corpi è dunque ridotto a quello di un corpo.

10.2. Moto in campo a simmetria centrale

Quando il potenziale dipende solo dal modulo della posizione $r \equiv |\mathbf{r}|$ l'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$
H\psi = (-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \tag{10.8}
$$

può essere risolta ponendo

$$
\psi(\mathbf{r}) = R(r) \Phi(\theta, \phi). \tag{10.9}
$$

La parte angolare dell'equazione si risolve con le funzioni armoniche sferiche

$$
\Phi(\theta, \phi) = Y_{\ell,m}(\theta, \phi); \tag{10.10}
$$

l'equazione radiale è data da

$$
[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \frac{d}{dr}) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}] R(r) = 0. \tag{10.11}
$$

Ponendo

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \quad (Def.\ \chi), \tag{10.12}$$

l'equazione radiale diventa

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\}\chi = 0, \tag{10.13}$$

ma questa ha esattamente la forma dell'equazione di Schrödinger in una dimensione, con il potenziale "efficace",

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2}. \tag{10.14}$$

Il secondo termine sopra ha un significato fisico evidente: è l'energia associata alle forze centrifughe (si noti che classicamente $F \sim mr\dot{\theta}^2 \sim (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2/mr^3$ per un moto circolare).

La condizione di normalizzazione è

$$\int_0^\infty dr\, r^2 |R|^2 = \int_0^\infty dr |\chi|^2 = 1, \tag{10.15}$$

mentre la condizione di regolarità della funzione d'onda a $r = 0$ implica

$$\chi(0) = 0. \tag{10.16}$$

Il problema è perciò equivalente a quello di una particella che si muove in una semiretta $0 \leq r < \infty$, sottoposta al potenziale $V = V_{eff}(r), \quad r > 0; \quad V(0) = \infty$.

Un noto teorema (vedi Sec.5.2.) sull'assenza della degenerazione dei livelli discreti nei sistemi unidimensionali, vale anche per una particella che si muove in una semiretta: risulta che la funzione d'onda radiale è univocamente determinata da un numero quantico n - chiamato il numero quantico principale - che numera gli autovalori dell'energia. Segue che uno stato stazionario in un campo a simmetria centrale è univocamente specificato da tre numeri quantici (n, ℓ, m) corrispondenti agli osservabili massimali $(E, \mathbf{L}^2, L_z)$. Per ragioni storiche gli stati stazionari con vari valori di ℓ sono denominati come onda - $S, P, D, F, G, H, I, K, \ldots$, rispettivamente per $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$.

10.3. Onde sferiche

Consideriamo prima di tutto il caso di una paticella libera ($V = 0$). L'equazione di Schrödinger in questo caso è banalmente solubile nella base in cui l'impulso è

diagonale (le onde piane); tuttavia le soluzioni di questo problema nella base in cui il momento angolare è ben definito, sono essenziali nello studio dei processi di diffusioni. Inoltre queste soluzioni forniscono il punto di partenza per analizzare i problemi di stati legati in potenziali a simmetria centrale.

L'equazione da risolvere è

$$[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr}) + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}]R_{k,l}(r) = 0, \tag{10.17}$$

dove $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E$, o

$$R\ \ + \frac{2}{r}R\ \ + (k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2})R = 0 \tag{10.18}$$

Per $\ell = 0$, la (10.17) si semplifica:

$$R\ \ + \frac{2}{r}R\ \ + k^2 R = 0 \tag{10.19}$$

oppure

$$(rR)\ \ + k^2(rR) = 0. \tag{10.20}$$

La soluzione regolare a $r = 0$ è

$$R = A\,\frac{\sin kr}{r}; \tag{10.21}$$

quella singolare è

$$R = A'\,\frac{\cos kr}{r}. \tag{10.22}$$

La costante A di normalizzazione può essere fissata dalla condizione

$$\int_0^\infty dr\, r^2 R_{k\ ,\ell} R_{k,\ell} = 2\pi\delta(k' - k). \tag{10.23}$$

L'integrale è fatta senza difficoltà:

$$\begin{aligned} A^2\int_0^\infty dr\ \sin kr \sin k'x &= -\frac{A^2}{4}\int_{-\infty}^\infty dr\, e^{ikr}(e^{ik\ r} - e^{-ik\ r}) \\ &= \frac{\pi A^2}{2}\delta(k - k'), \end{aligned} \tag{10.24}$$

da cui $A = 2$.

La soluzione per $\ell \neq 0$ si ottiene con la seguente considerazione. Se si pone $R_\ell = r^\ell \eta_\ell$, l'equazione per η_ℓ è

$$\eta_\ell + \frac{2(\ell+1)}{r}\eta_\ell + k^2\eta_\ell = 0. \tag{10.25}$$

Ora derivando questa equazione rispetto a r, si ha

$$\eta_\ell \;+ \frac{2(\ell+1)}{r}\eta_\ell \;+ (k^2 - \frac{2(\ell+1)}{r^2})\eta_\ell = 0. \tag{10.26}$$

Ma con la sostituzione $\eta_\ell = r\zeta_\ell$ essa diviene

$$\zeta_\ell \;+ \frac{2(\ell+2)}{r}\zeta_\ell + k^2\zeta_\ell = 0 : \tag{10.27}$$

equazione soddisfatta da $\eta_{\ell+1}$. Ciò significa $\zeta_\ell = \eta_{\ell+1}$, cioè

$$\eta_\ell = r\,\eta_{\ell+1} : \tag{10.28}$$

abbiamo quindi una relazione ricorsiva. A partire da $\chi_0 = R_0$ si può determinare tutte le funzioni radiali. Le soluzioni regolari (che corrispondono a onde sferiche libere) sono

$$R_\ell = N_\ell\, r^\ell\, (\frac{1}{r}\frac{d}{dr})^\ell\, \frac{\sin kr}{r}. \tag{10.29}$$

Analogamente per le soluzioni singolari,

$$Q_\ell = N_\ell\, r^\ell\, (\frac{1}{r}\frac{d}{dr})^\ell\, \frac{\cos kr}{r}. \tag{10.30}$$

La costante di normalizzazione può essere fissata considerando il loro andamento asintotico, con il risultato, $N_\ell = (-)^\ell 2/k^\ell$ (vedi Laudau-Lifshitz).

Per studiare il comportamento vicino a $r = 0$ di R_ℓ conviene introdurre la variabile $\xi \equiv r^2$: infatti,

$$\begin{aligned} (\frac{1}{r}\frac{d}{dr})^\ell\, \frac{\sin kr}{r} &= (2\frac{d}{d\xi})^\ell \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-)^n}{(2n+1)!} k^{2n+1}\xi^n \\ &= \frac{k^{2\ell+1}(-)^\ell}{(2\ell+1)!!} + O(r^2), \end{aligned} \tag{10.31}$$

dove $(2\ell+1)!! \equiv (2\ell+1)(2\ell-1)(2\ell-3)\ldots 5\cdot 3\cdot 1$, per cui

$$R_\ell \simeq \frac{2\,k^{\ell+1}\,r^\ell}{(2\ell+1)!!}\{1 + O(r^2)\}. \tag{10.32}$$

Le onde sferiche libere si possono esprimere in termini di *funzioni di Bessel sferiche* j_ℓ, n_ℓ, che a sua volta sono *funzioni di Bessel* con ordini semi-interi:

$$R_{k,\ell}(r) = \sqrt{\frac{2\pi k}{r}} J_{\ell+1/2}(kr) = 2k\, j_\ell(kr), \tag{10.33}$$

$$Q_{k,\ell}(r) = \sqrt{\frac{2\pi k}{r}} N_{\ell+1/2}(kr) = 2k\, n_\ell(kr). \tag{10.34}$$

$J_\nu(z), N_\nu(z)$ sono le due soluzioni indipendenti dell'equazione di Bessel,

$$\frac{d^2}{dz^2} Z_\nu + \frac{1}{z} Z_\nu + (1 - \frac{\nu^2}{z^2}) Z_\nu = 0, \tag{10.35}$$

di cui $J_\nu(z)$ è quella regolare a $z = 0$. (Vedi per es. Gradshteyn-Ryzhik) È facile verificare che nel caso di ordine semi-intero, l'equazione di Bessel si riduce alla (10.18) (con $z = kr$).

Le funzioni di Bessel di ordine semi-intero - funzioni di Bessel sferiche - sono funzioni elementari:

$$j_\ell(x) = (-)^\ell\, x^\ell\, (\frac{1}{x}\frac{d}{dx})^\ell\, \frac{\sin x}{x}; \quad n_\ell(x) = -(-)^\ell\, x^\ell\, (\frac{1}{x}\frac{d}{dx})^\ell\, \frac{\cos x}{x}. \tag{10.36}$$

Le prime funzioni di Bessel sferiche sono:

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \frac{\sin x}{x}; \quad n_0(x) = -\frac{\cos x}{x}; \\ j_1(x) &= \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x}; \quad n_1(x) = -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x}; \\ j_2(x) &= (\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}) \sin x - \frac{3\cos x}{x^2}; \quad n_2(x) = -(\frac{3}{x^3} - \frac{1}{x}) \cos x - \frac{3\sin x}{x^2} \end{aligned} \tag{10.37}$$

ecc.

L'andamento vicino a $x = 0$ di queste funzioni è

$$j_\ell(x) \sim \frac{x^\ell}{(2\ell+1)!!}; \quad n_\ell(x) \sim \frac{(2\ell-1)!!}{x^{\ell+1}}, \tag{10.38}$$

mentre il comportamento asintotico (a $x \to \infty$) è

$$j_\ell(x) \sim \frac{1}{x} \cos(x - \frac{(\ell+1)\pi}{2}); \quad n_\ell(x) \sim \frac{1}{x} \sin(x - \frac{(\ell+1)\pi}{2}). \tag{10.39}$$

A volte è conveniente introdurre le funzioni di Hankel sferiche, definite come

$$h_\ell^{(1)}(x) \equiv j_\ell(x) + i n_\ell(x); \quad h_\ell^{(2)}(x) \equiv j_\ell(x) - i n_\ell(x) : \tag{10.40}$$

il loro comportamento asintotico è allora

$$h_\ell^{(1)}(x) \sim \frac{1}{x} e^{i\,(x - \frac{(\ell+1)\pi}{2})}; \quad h_\ell^{(2)}(x) \sim \frac{1}{x} e^{-i\,(x - \frac{(\ell+1)\pi}{2})}. \tag{10.41}$$

(Si noti - a parte il fattore $1/x$ - che le funzioni di Hankel sferiche sono analoghe rispetto a j, n, alle funzioni esponenziali rispetto alle funzioni sin, cos.)

Le funzioni radiali corrispondenti ,

$$R_{k,\ell}^{(1)} = 2k\, h_\ell^{(1)}(kr); \quad R_{k,\ell}^{(2)} = 2k\, h_\ell^{(2)}(kr) \tag{10.42}$$

hanno l'andamento asintotico

$$R_{k,\ell}^{(1)} \sim \frac{1}{kr} e^{i\,(kr - \frac{(\ell+1)\pi}{2})}; \quad R_{k,\ell}^{(2)} \sim \frac{1}{kr} e^{-i\,(kr - \frac{(\ell+1)\pi}{2})} : \tag{10.43}$$

sono onde sferiche che si espandono ($R^{(1)}$) o si contraggono ($R^{(2)}$).

Sia le onde piane (le soluzioni dell'equazione di Schrödinger libera nella base d'impulso) che le onde sferiche (col momento angolare ben definito) formano un insieme completo delle funzioni: le une possono essere sviluppate in termini delle altre. Per esempio, un'onda piana ha uno sviluppo

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos\theta). \tag{10.44}$$

Questa formula può essere verificata paragonando il coefficiente di $(r\cos\theta)^n$ nei due membri.

10.4. Stati legati in una buca di potenziale tridimensionale

Il potenziale descritto da

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -V_0 & \text{se } r < a; \\ 0 & \text{se } r > a \end{cases} \tag{10.45}$$

rappresenta un modello rudimentale di un *nucleo* atomico: la forza nucleare ha un raggio finito e ben definito. Si paragoni questa situazione con i sistemi atomici legati dalla forza Colombiana, cha ha il raggio d'azione infinita, che sarà studiata nella sottosezione successiva.

Per calcolare i livelli discreti consideriamo l'equazione di Schrödinger radiale

$$R \; + \frac{2}{r} R \; + (k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}) R = 0, \quad r > a; \tag{10.46}$$

dove $k^2 = 2mE/\hbar^2 < 0$ (k immaginario), e

$$R \; + \frac{2}{r} R \; + (k'^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}) R = 0, \quad r < a; \tag{10.47}$$

dove $k'^2 = 2m(E+V_0)/\hbar^2 > 0$ (k' reale), per valori dell'energia $-V_0 < E < 0$, Essa ha la forma dell'equazione di Schrödinger libera in ambedue i casi: la soluzione generale è data da una combinazione lineare di funzioni di Bessel sferiche j_ℓ e n_ℓ, o equivalentemente, di $h_\ell^{(1)}$ e $h_\ell^{(2)}$.

Per la soluzione interna ($r < a$) la condizione di regolarità della funzione d'onda a $r = 0$ univocamente seleziona la soluzione

$$R_\ell^{(int)} = A\, j_\ell(k'r) \tag{10.48}$$

(A è una costante). D'altra parte, la soluzione esterna deve essere tale da garantire la normalizzabilità della funzione d'onda. Dalle formule asintotiche (10.39), (10.41), si apprende che per $k = i\sqrt{-2mE}/\hbar \equiv i\kappa$ ($\kappa > 0$) e per $r \to \infty$,

$$j_\ell,\, n_\ell,\, h_\ell^{(2)} \sim \frac{1}{r} e^{+\kappa r}; \qquad h_\ell^{(1)} \sim \frac{1}{r} e^{-\kappa r}, \tag{10.49}$$

perciò soltanto $h_\ell^{(1)}(i\kappa r)$ è compatibile con la normalizzabilità. Si ha allora

$$R_\ell^{(est)} = B\, h_\ell^{(1)}(i\kappa r). \tag{10.50}$$

La soluzione interna (10.48) e quella esterna (10.50) devono essere connesse di modo che la funzione d'onda e la sua derivata prima siano continue a $r = a$. Segue la condizione

$$\frac{i\kappa h_\ell^{(1)\,\prime}(i\kappa a)}{h_\ell^{(1)}(i\kappa a)} = \frac{k' j_\ell'(k'a)}{j_\ell(k'a)}, \tag{10.51}$$

che determina gli autovalori dell'energia.

Per esempio, per $\ell = 0$ abbiamo $j_0(k'r) = \frac{\sin k\, r}{k\, r}$; $h_0^{(1)}(i\kappa r) = -\frac{e^{\ \kappa r}}{\kappa r}$, e la condizione sopra si riduce, col cambiamento di variabili, $\xi \equiv k'a$; $\eta \equiv \kappa a$, a

$$\xi \cot \xi = -\eta. \tag{10.52}$$

Le variabili ξ e η non sono indipendenti ma sono legati da

$$\xi^2 + \eta^2 = 2mV_0 a^2/\hbar^2. \tag{10.53}$$

Si noti che abbiamo trovato la stessa equazione (cf. (5.58)) incontrata nel caso della buca di potenziale uni-dimensionale! Dai grafici che rappresentano le curve (10.52) e (10.53) nel quadrante $\xi > 0; \eta > 0$ si vede subito che

(1) per $\sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2} < \pi/2$, nessuna soluzione è possibile: non ci sono i stati legati;

(2) per $\pi/2 < \sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2} < 3\pi/2$ c'è una sola soluzione (un solo stato legato);

(3) per $3\pi/2 < \sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2} < 5\pi/2$ esistono due livelli discreti, ecc.

A differenza col caso uni-dimensionale, perciò, esiste un valore minimo dei parametri (corrispondenti a $\sqrt{2mV_0a^2/\hbar^2} = \pi/2$) al di sotto del quale la buca non confina la particella. Qualitativamente, tale differenza può essere spiegata dal fatto che una particella confinata in una regione finita ($\Delta x_i \leq a$) deve avere una minima indeterminazione in ciascun componente dell'impulso ($\Delta p_i \geq \hbar/a$). Il contributo all'energia cinetica di tale fluttuazione quantistica è più grande, più grande è la dimensione spaziale del sistema.

Esercizio:

Calcolare numericamente, con l'uso del programma Mathematica (Maple, ecc.), i primi cinque livelli energetici della buca di potenziale tridimensionale, con parametri:

$$m = 940\,\text{MeV}/c^2; \quad a = 3\,\text{fm}; \quad V = 300\,\text{MeV}. \tag{10.54}$$

10.5. Atomo di idrogeno

L'atomo di idrogeno - uno stato legato di un elettrone ed un protone formato dall'attrazione Coulombiana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \tag{10.55}$$

- è il più semplice di tutti i sistemi atomici. La massa ridotta m in questo caso è uguale a $m = m_e m_P/(m_e+m_P) \simeq 0.995\, m_e$ e può essere considerato uguale alla massa dell'elettrone, vista l'approssimazione (non-relativistica) implicita nella formula sopra (vedi dopo).

L'equazione radiale è

$$\frac{d^2}{dr^2}R + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + \frac{2m}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r})R = 0. \tag{10.56}$$

Il potenziale "efficace" radiale

$$V_{eff}(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2mr^2} \tag{10.57}$$

tende a zero a $r \to \infty$. Stati legati sono possibili solo per i valori negativi dell'energia.

Per semplificare la scrittura, conviene fare alcune sostituzioni: porremo

$$\tilde{E} \equiv \frac{mE}{\hbar^2} = [cm^{-2}]; \quad \frac{me^2}{\hbar^2} = [cm^{-1}] \equiv 1. \tag{10.58}$$

Non ci sarà difficoltà a recuperare la costante $\frac{me^2}{\hbar^2}$ alla fine dell'analisi, con una semplice considerazione dimensionale. L'equazione

$$\frac{d^2}{dr^2}R + \frac{2}{r}\frac{d}{dr}R - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R + 2(\tilde{E} + \frac{1}{r})R = 0, \tag{10.59}$$

sarà ulteriormente semplificata con il cambio della variabile

$$\rho \equiv \frac{2r}{\lambda}; \quad \lambda \equiv \frac{1}{\sqrt{-2\tilde{E}}}. \tag{10.60}$$

(10.59) ora prende forma

$$R'' + \frac{2}{\rho}R' + [-\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}]R = 0, \tag{10.61}$$

dove $R' \equiv (d/d\rho)R$.

A piccoli ρ il termine centrifugo domina nella parentesi quadrata, e dà il comportamento

$$R_\ell \sim \rho^\ell, \tag{10.62}$$

mentre a grande ρ l'equazione si riduce a $R'' - (1/4)R \simeq 0$ sicché

$$R_\ell \sim e^{\pm\frac{1}{2}\rho}. \tag{10.63}$$

Ovviamente si dovrà scegliere la soluzione con $e^{-\frac{1}{2}\rho}$ per assicurare la normalizzabilità.

Poniamo ora

$$R \equiv \rho^\ell \, e^{-\frac{1}{2}\rho} \, w_\ell, \quad (Def. \; w_\ell). \tag{10.64}$$

L'equazione per w_ℓ è

$$\rho w \;\; + (2\ell + 2 - \rho)w \;\; + (\lambda - \ell - 1)w = 0; \tag{10.65}$$

si vuole trovarne la soluzione tale che $w(0) = \text{cost.}(\neq 0)$; $\quad w(\rho) < \rho^A, \quad \rho \to \infty$. La (10.65) può essere risolta col metodo di sviluppo in serie (metodo di Frobenius). Sostituendo

$$w(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k, \quad a_0 \neq 0 \tag{10.66}$$

nella (10.65) si trovano le equazioni

$$(2\ell + 2)a_1 + (\lambda - \ell - 1)a_0 = 0; \tag{10.67}$$

$$2a_2 - a_1 + 2(2\ell + 2)a_2 + (\lambda - \ell - 1)a_1 = 0; \tag{10.68}$$

$$\ldots\ldots \tag{10.69}$$

$$(k+1)ka_{k+1} - ka_k + (k+1)(2\ell + 2)a_{k+1} + (\lambda - \ell - 1)a_k = 0; \tag{10.70}$$

ecc. Per $k \geq 1$ si ha dunque una relazione ricorsiva

$$(k+1)(2\ell + 2 + k)a_{k+1} + (\lambda - \ell - k - 1)a_k = 0. \tag{10.71}$$

La serie (10.66) o termina ad un k finito (in tal caso, w è un polinomio) o è una serie infinita. Nel secondo caso, l'andamento asintotico di w è determinato dai termini con k grandi. Ma per k grandi vale una relazione approssimativa

$$a_{k+1} = \frac{a_k}{k} = \frac{a_{k-1}}{k(k-1)} = \ldots = \text{cost.}\frac{1}{k!}, \tag{10.72}$$

perciò

$$w(\rho) \sim e^{\rho}, \quad \rho \to \infty. \tag{10.73}$$

Tale comportamento è incompatibile con la richiesta della normalizzabilità di $R \equiv \rho^{\ell}\, e^{-\frac{1}{2}\rho}\, w_{\ell}$: la serie (10.66) deve terminare.

Dalla relazione ricorsiva si apprende che la serie di w termina se il parametro λ è tale che

$$\lambda - \ell - k - 1 = 0 \tag{10.74}$$

per qualche intero nonnegativo k. Visto che anche ℓ (momento angolare) è un numero naturale, segue che

$$\lambda = n \quad (n = 1, 2, 3, \ldots). \tag{10.75}$$

Ricordando le (10.60) e (10.58) questo risultato significa la condizione di quantizzazione dell'energia

$$E = -\frac{\hbar^2}{2mn^2}. \tag{10.76}$$

Il secondo membro (con la dimensione apparente $[gr \cdot cm^4 \cdot sec^{-2}]$) non ha la dimensione giusta di un'energia, ma questo è dovuto all'unità peculiare adottata (la

seconda relazione della (10.58)): ricuperando la dimensione mancante $[cm^{-2}]$ tramite il quadrato di "1" $= me^2/\hbar^2$, si ottiene

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \ldots), \tag{10.77}$$

la famosa formula di Bohr.

Ad ogni dato valore di $n\,(>0)$ il numero quantico ℓ prende i valori

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots n-1 \tag{10.78}$$

(vedi (10.74)). Visto che l'energia non dipende dal valore del momento angolare ℓ e visto che ad ogni valore di ℓ ci sono $2\ell + 1$ possibili valori di m (e gli autostati corrispondenti) , risulta che l'n-simo livello è

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \tag{10.79}$$

volte degenere. Tale degenerazione è specifica del caso Coulombiano.

La soluzione sopra può essere usata per costruire anche la funzione d'onda associata ad ogni autovalore. Tuttavia esiste un metodo più efficace - metodo di funzione generatrice - che ci permette di ottenere i risultati generali. L'equazione soddisfatta da $w(\rho)$ per $\lambda = n$

$$\rho w \quad + (2\ell + 2 - \rho) w \quad + (n - \ell - 1) w = 0 \tag{10.80}$$

ha una nota soluzione regolare che è il *polinomio associato di Laguerre*

$$w_{n,\ell} = L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho). \tag{10.81}$$

I *polinomi di Laguerre* sono generati dalla funzione generatrice

$$U(\rho, s) = \frac{e^{-\rho s/(1-s)}}{1-s} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{L_k(\rho)}{k!} s^k, \tag{10.82}$$

$(s < 1)$. Come nel caso di polinomi di Legendre o di Hermite, si procede con la considerazione delle derivate rispetto alla variabile e al parametro s. La derivata $d/d\rho$ risulta una relazione

$$L_k - kL_{k-1} = -kL_{k-1}; \tag{10.83}$$

mentre l'operazione d/ds sulla funzione generatrice dà

$$L_{k+1} = (2k + 1 - \rho) L_k - k^2 L_{k-1}. \tag{10.84}$$

L'equazione che contiene solo L_k e le sue derivate si trova da queste due relazioni ricorsiva:

$$\rho L_k + (1-\rho) L_k + k L_k = 0. \tag{10.85}$$

Questa assomiglia all'eq.(10.80) ma non ha esattamente la forma giusta.

Se inroduciamo invece i polinomi associati di Laguerre,

$$L_k^p(\rho) \equiv \frac{d^p}{d\rho^p} L_k(\rho), \tag{10.86}$$

l'equazione soddisfatta da essi

$$\rho L_k^p \ + (p+1-\rho) L_k^p \ + (k-p) L_k^p = 0 \tag{10.87}$$

coincide con la (10.80) se si identificano

$$p = 2\ell + 1, \quad k = n + \ell : \tag{10.88}$$

ciò significa la (10.81).

I polinomi associati di Laguerre sono generati da

$$U_p(\rho, s) = \frac{(-)^p \, e^{-\rho s/(1-s)}}{(1-s)^{p+1}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{L_k^p(\rho)}{k!} s^k. \tag{10.89}$$

In conclusione la funzione d'onda radiale è

$$R_{n,\ell} = \rho^\ell e^{-\rho/2} w(\rho) = C_{n,\ell} \, \rho^\ell \, e^{-\rho/2} \, L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho), \tag{10.90}$$

$$\rho \equiv \frac{2r}{n} = \frac{me^2}{\hbar^2} \frac{2r}{n} = \frac{2r}{nr^B}; \quad r_B \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} \tag{10.91}$$

($r_B \simeq 5.291 \cdot 10^{-9}$cm = raggio di Bohr). La costante di normalizzazione è data da

$$C_{n,\ell} = -\frac{2}{n^2} r_B^{-3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{\{(n+\ell)!\}^3}}. \tag{10.92}$$

Le prime funzioni d'onda possono essere calcolate senza difficoltà dalla (10.89). Le funzioni radiali dei livelli ($n = 1, \ell = 0$) (stato fondamentale) e ($n = 2, \ell = 0, 1$) (il primo livello di eccitazione) sono:

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= 2 \, r_B^{-3/2} \, e^{-r/r_B}; \\ R_{2,0}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \, r_B^{-3/2} \, (2 - \frac{r}{r_B}) \, e^{-r/2r_B}; \\ R_{2,1}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \, r_B^{-3/2} \, \frac{r}{r_B} \, e^{-r/2r_B}. \end{aligned} \tag{10.93}$$

Infine, la funzione d'onda completa dello stato (n, ℓ, m) è

$$\psi_{(n,\ell,m)} = R_{n,\ell}(r)\, Y_{\ell,m}(\theta, \phi). \tag{10.94}$$

Per convenienza riportiamo qui le prime armoniche sferiche (7.81):

$$\begin{aligned}
Y_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\
Y_{1,0} &= i\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta, \quad Y_{1,\pm1} = \mp i\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\phi}, \\
Y_{2,0} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(1 - 3\cos^2\theta), \\
Y_{2,\pm1} &= \pm\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\cos\theta\,\sin\theta\, e^{\pm i\phi}, \\
Y_{2,\pm2} &= -\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}.
\end{aligned} \tag{10.95}$$

Osservazioni

(i) La meccanica Quantistica riproduce esattamente i livelli d'energia ottenuti da Bohr con l'uso del principio di corrispondenza (e che sono in accordo con le linee spettrali osservate.)

(ii) L'estensione spaziale della funzione d'onda dello stato fondamentale $r \simeq r_B \simeq 5.291 \cdot 10^{-9}$cm determina la grandezza dell'atomo d'idrogeno.

(iii) Le formule (per l'energia e per la funzione d'onda) ottenute qui sono valide per tutti gli ioni composti di un elettrone e un nucelo di carica elettrica $Z|e|$, dopo la sostituzione $e^2 \to Ze^2$.

(iv) Il valor medio dell'impulso, $\sqrt{\langle p^2 \rangle}$ (calcolabile esplicitamente con la funzione d'onda data sopra, o con la relazione di Heisenberg con l'input $\Delta x \sim r_B$), è dell'ordine di $me^2/\hbar$. La "velocità" media è allora

$$v \sim p/m \simeq e^2/\hbar = \alpha c \simeq c/137 \ll c, \tag{10.96}$$

dove $\alpha \equiv e^2/\hbar c \simeq 1/137$ è la *costante di struttura fine.* Il moto dell'elettone è quindi non relativistico, e questo giustifica *a posteriori* l'approssimazione nell'Hamiltoniana (10.55). Allo stesso tempo si dovrà aspettare in generale delle correzioni relativistiche dell'ordine di un per cento.

10.6. Problemi

(1) Si dimostri la disuguaglianza

$$\langle\psi|J_3^2|\psi\rangle \leq \langle\psi|\mathbf{J}^2|\psi\rangle \tag{10.97}$$

per qualsiasi stato $|\psi\rangle$. Si dimostri che un autovalore m di J_3 soddisfa $m^2 \leq j(j+1)$.

(2) Un sistema di spin 1/2 sottoposto ad un campo magnetico esterno uniforme si trova all'istante iniziale nello stato di spin "up" (i.e., autostato di s_z). Sia

$$H = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\lambda\sigma_x \tag{10.98}$$

l'Hamiltoniana del sistema. Si calcoli la probabilità che il sistema si trovi all'istante t successivo nello stato di spin "up" o nello stato di spin "down".

(3) Costruire le tre matrici che rappresentano le componenti dell'operatore di spin nel caso di $s = 1$.

(4) Una particella di spin 1 è nell'autostato di $S_\mathbf{n}$,

$$S_\mathbf{n}|\psi\rangle = |\psi\rangle,$$

dove $S_\mathbf{n} \equiv \mathbf{S}\cdot\mathbf{n}$ è la proiezione (componente) dell'operatore di spin nella direzione $\mathbf{n}$. Supponiamo che il versore $\mathbf{n}$ sia dato da

$$\mathbf{n} = (\sin\theta, 0, \cos\theta).$$

All'istante $t = 0$ si accende un campo magnetico uniforme e costante, $\mathbf{H} = (0, 0, B)$. L'interazione è descritta dall'Hamiltoniana,

$$H = -\mu\mathbf{S}\cdot\mathbf{H}$$

(4.i) Calcolare la funzione d'onda all'istante $t = 0$.

(4.ii) Calcolare l'operatore di evoluzione

$$U = e^{-iHt/\hbar}.$$

(4.iii) Determinare la probabilità $P(t)$ che una misura di S_x fatta all'istante t (per es., con un apparato di tipo Stern-Gerlach) dia il risultato, 1, come funzione di t.

(5) Un sistema di due particelle (ambedue di spin 1/2 è descritto dall'Hamiltoniana,

$$H = -\sigma_x(1) - \sigma_x(2) + \lambda\sigma_z(1)\sigma_z(2),$$

dove $\sigma_x(1)$ è la matrice di Pauli σ_x per la particella 1, ecc. Calcolare i livelli energetici e le funzioni d'onda.

(6) Una particella classica con carica elettrica e si muove in un campo magnetico prodotto da un monopolo magnetico, $\mathbf{B} = g\mathbf{r}/r^3$, dove g è la carica magnetica. L'equazione del moto (classico) è

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \frac{e}{c}\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}.$$

Si dimostri che il "momento angolare" $\mathbf{r} \times m\dot{\mathbf{r}}$ non è conservato, e che il momento angolare modificato

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times m\dot{\mathbf{r}} - eg\frac{\mathbf{r}}{r}$$

è invece conservato. In meccanica quantistica le componenti del momento angolare sono quantizzate. Dalla considerazione della componente radiale del suddetto momento angolare modificato, si ottiene la famosa condizione di quantizzazione di Dirac,

$$\frac{eg}{c} = \frac{n}{2}\hbar, \quad n = 0, 1, 2, \ldots. \tag{10.99}$$

La carica elettrica è quantizzata, se supponiamo che da qualche parte dell'universo esiste un monopolo magnetico!

(7) Il sistema composto di un elettrone e di un positrone (ambedue di spin 1/2) è in un campo magnetico uniforme. L'Hamiltoniana (più precisamente la parte dipendente dallo spin: ci interesseremo solo di questa) è data da

$$H = A\,\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 + B\,(s_{1z} - s_{2z}),$$

dove A e B sono costanti.

(7.i) Determinare gli autovalori e gli autostati dell'energia nel caso $B = 0, A \neq 0$.

(7.ii) Determinare gli autovalori e gli autostati dell'energia nel caso $A = 0, B \neq 0$.

(7.iii) Calcolare gli autovalori dell'energia nel caso generale, $A \neq 0$; $B \neq 0$, e discutere i due limiti ($A \gg B$; $B \gg A$.)

(8) Si consideri una particella di spin 1/2 che si muove in una dimensione, con l'Hamiltoniana,

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + W(x)^2 + \hbar\sigma_3 \frac{dW(x)}{dx}), \tag{10.100}$$

dove $p = -i\hbar(d/dx)$; $W(x)$ è una funzione reale, e σ_3 è una delle matrici di Pauli. Si suppone che

$$|W| \to \infty \tag{10.101}$$

per $x \to \pm\infty$, per cui lo spettro è puramente discreto.

(i) Per $W(x) = \omega x$, dove ω è una costante reale positiva, si trovi lo spettro, i.e., i livelli energetici e la loro degenerazione.

(ii) Per generico $W(x)$ si dimostrino le seguente identità:

$$Q_1^2 = Q_2^2 = H, \tag{10.102}$$

dove

$$Q_1 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sigma_1 p + \sigma_2 W(x)\right); \tag{10.103}$$

$$Q_2 \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sigma_2 p - \sigma_1 W(x)\right). \tag{10.104}$$

(iii) Si calcolino i seguenti commutatori e "anticommutatori",

$$\{Q_1, Q_2\} \equiv Q_1 Q_2 + Q_2 Q_1; \quad [Q_1, H]; \quad [Q_2, H];$$

$$[\sigma_3, H]; \quad [\sigma_3, Q_1]; \quad [\sigma_3, Q_2]; \quad \{\sigma_3, Q_1\}; \quad \{\sigma_3, Q_2\}. \tag{10.105}$$

(iv) Dimostrare che per uno stato qualsiasi

$$\langle\psi|H|\psi\rangle \geq 0. \tag{10.106}$$

Si dimostri dunque che per l'energia dello stato fondamentale vale:

$$E_0 \geq 0. \tag{10.107}$$

(v) Si dimostri che la condizione necessaria e sufficiente per $E_0 = 0$ è che esista una soluzione normalizzabile di

$$p\,\psi_0(x) = -iW(x)\,\sigma_3\,\psi_0(x). \tag{10.108}$$

Di conseguenza, si dimostri che per $W(x)$ di Fig.11 A esiste uno stato fondamentale con $E_0 = 0$ mentre per $W(x)$ di Fig.11 B non esiste alcuno.

(vi) Dimostrare che tutti gli stati con $E \neq 0$ sono doppiamente degeneri, mentre lo stato con $E = 0$ (se esiste) è singolo.

Nota: Q_1, Q_2 sono esempi di operatori di *supersimmetria.* Questo sistema (meccanica quantistica supersimmetrica in una dimensione - Witten (1981)) illustra bene l'uso e la potenza di una simmetria.

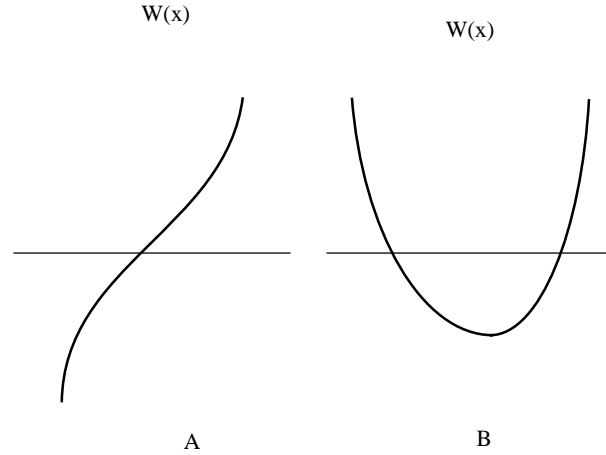



Figure 11: W(x)

(9) Un deutone è composto da un protone e un neutrone. Si supponga che il potenziale tra i due nucleoni sia approssimato con una buca tridimensionale,

$$V_{nucl}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -V_0 & \text{se } r < a; \\ 0 & \text{se } r > a \end{cases} \tag{10.109}$$

dove $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$, sono le posizioni del protone e del neutrone.

i) Supponendo che la massa ridotta dei due nucleoni $\mu = m_N/2$, il raggio delle forze nucleari, a, e la profondità del potenziale V_0, siano tali che

$$\sqrt{2\mu V_0 a^2/\hbar^2} = \frac{\pi}{2} + \epsilon, \quad \epsilon \ll 1, \tag{10.110}$$

si trovi l'energia (all'ordine $O(\epsilon^2)$) dello stato fondamentale ($\ell = 0$) del deutone.

ii) Prendendo per valori del raggio del deutone e della massa del nucleone,

$$a \simeq 2.0\,\text{fm}, \quad m_N \simeq 1.7 \cdot 10^{-24}\,\text{gr} \simeq 940\,\text{MeV}/c^2 \tag{10.111}$$

e usando il valore empirico dell'energia di legame del deutone 2.3 MeV, si determini V_0. (1 MeV $\simeq 1.6 \cdot 10^{-6}$ erg.)

Attenzione: per trovare E all'ordine $O(\epsilon^2)$ è sufficiente determinare η al primo ordine in ϵ, dalle equazioni soddisfatte da ξ e da η, dove $\xi \equiv k'a$; $\eta \equiv \kappa a$, $k'^2 = 2\mu(E + V_0)/\hbar^2 > 0$, $\kappa = \sqrt{-2\mu E}/\hbar > 0$.

Part III

Metodi di approssimazione

11. Teoria delle Perturbazioni

11.1. Perturbazioni indipendenti dal tempo

Pochi problemi permettono soluzioni esatte in Meccanica Quantistica. D'altra parte in molti problemi di interesse c'è un termine di Hamiltoniana H che è piccolo rispetto al resto (H_0) tale che il problema con l'Hamiltoniana nonperturbata H_0 sia esattamente solubile. In questi casi si può applicare la teoria delle perturbazioni (Reyleigh e Schrödinger). Il metodo consiste nello sviluppare sistematicamente sia la funzione d'onda che l'energia, in serie di potenze di H .

L'equazione che si vuole risolvere è

$$H\psi = (H_0 + H\ )\psi = E\psi, \tag{11.1}$$

e per ipotesi la soluzione al problema

$$H_0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}, \tag{11.2}$$

è nota. Per il momento supponiamo che i livelli nonperturbati $E_n^{(0)}$ siano tutti discreti e non degeneri. (Vedi dopo per i casi degeneri).

Visto che una funzione d'onda qualsiasi può essere sviluppata in termini di $\{\psi_m^{(0)}\}$,

$$\psi = \sum_m c_m \psi_m^{(0)}, \tag{11.3}$$

oppure in notazione di Dirac,

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m\, |m\rangle, \tag{11.4}$$

dove ovviamente i ket $|m\rangle$ si riferiscono agli autostati nonperturbati.

Sostituzione della (11.4) in (11.1) dà

$$\sum_m c_m (E_m^{(0)} + H\ )\, |m\rangle = \sum_m c_m E\, |m\rangle : \tag{11.5}$$

e proiettando ambedue i membri sul k-simo stato, si ha

$$c_k E_k^{(0)} + \sum_m c_m H_{km} = E c_k, \tag{11.6}$$

che è ancora esatta.

Studieremo la correzione all'energia e alla funzione d'onda di uno stato particolare (l'n-simo, per esempio). $\{c_m\}$ e E dovranno portare un indice n, anche se esso sarà soppresso in seguito.

Sviluppiamo ora

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots; \tag{11.7}$$

$$c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots, \tag{11.8}$$

dove $E^{(k)}, c_m^{(k)}$ sono quantità proporzionali a $(H\ )^k$, e le sostituiamo nella (11.6):

$$\begin{aligned} & (c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \ldots)\, E_k^{(0)} + \sum_m (c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \ldots)\, H_{km} \\ = \ & (E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots)\,(c_k^{(0)} + c_k^{(1)} + c_k^{(2)} + \ldots). \end{aligned} \tag{11.9}$$

All'ordine zero troviamo

$$c_k^{(0)}(E_k^{(0)} - E^{(0)}) = 0. \tag{11.10}$$

Poiché vorremmo calcolare le correzioni all'n -simo stato porremo

$$c_k^{(0)} = \begin{cases} 1, & \text{se } k = n, \\ 0, & \text{se } k \neq n. \end{cases} \tag{11.11}$$

La relazione sopra allora dà (per $k = n$)

$$E^{(0)} = E_n^{(0)}, \tag{11.12}$$

il che è consistente con l'ipotesi fatta.

Al primo ordine, si trova dalla (11.9)

$$c_k^{(1)} E_k^{(0)} + \sum_m c_m^{(0)}\, H_{km} = E_n^{(0)}\, c_k^{(1)} + E^{(1)}\, c_k^{(0)}. \tag{11.13}$$

Di conseguenza per $k = n$ si trova

$$E^{(1)} = H_{nn} = \langle n|H\ |n\rangle. \tag{11.14}$$

La (11.14) è il primo risultato fondamentale della teoria delle perturbazioni: lo spostamento dell'energia dell'n-simo livello dovuto alla perturbazione è semplicemente l'elemento diagonale nn di quast'ultima.

Ponendo invece $k \neq n$ si ha

$$c_k^{(1)}(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}) = H_{kn}, \tag{11.15}$$

da cui

$$c_k^{(1)} = \frac{H_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad k \neq n, \tag{11.16}$$

mentre $c_n^{(1)}$ rimane indeterminato. Quest'ultimo, tuttavia, può essere determinato dalla condizione di normalizzazione della funzione d'onda, i.e., dalla condizione che la funzione d'onda al primo ordine

$$\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} = (1 + c_n^{(1)})\,\psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \psi_k^{(0)}, \tag{11.17}$$

sia normalizzato. Si ottiene così la condizione

$$|1 + c_n^{(1)}|^2 + \sum_{k \neq n} |c_k^{(1)}|^2 = 1 : \tag{11.18}$$

il che implica (vedi Nota) a quest'ordine

$$c_n^{(1)} = 0. \tag{11.19}$$

(Si noti che altri termini sono dell'ordine $O((H\ )^2)$.) La (11.16) e la (11.19) costituiscono la correzione per la funzione d'onda al primo ordine.

Ricapitolando, abbiamo trovato, al primo ordine della perturbazione, l'energia

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}, \quad E_n^{(1)} = H_{nn}, \tag{11.20}$$

e la funzione d'onda

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_k \frac{H_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)}, \tag{11.21}$$

dove il "primo" sul simbolo di somma significa che il termine $k = n$ è assente nella somma.

Da ques'ultima equazione segue che la condizione di applicabilità del metodo è

$$|H_{kn}| \ll |E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|. \tag{11.22}$$

Procediamo ora al secondo ordine. La (11.9) dà

$$c_k^{(2)} E_k^{(0)} + \sum_m c_m^{(1)} H_{km} = E^{(2)} c_k^{(0)} + E^{(1)} c_k^{(1)} + E^{(0)} c_k^{(2)}. \tag{11.23}$$

Ponendo $k = n$ troviamo la correzione al secondo ordine all'energia

$$E^{(2)} = \sum_m c_m^{(1)} H_{km} = \sum_m \frac{|H_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{11.24}$$

La correzione alla funzione d'onda può essere calcolata dalla (11.23) per $k \neq n$. Troviamo che

$$\begin{aligned} c_k^{(2)} &= -\frac{H_{nn} H_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} - \sum_m \frac{H_{mn} H_{km}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} \\ &= -\frac{H_{nn} H_{kn}}{\hbar^2 \omega_{nk}^2} + \sum_m \frac{H_{mn} H_{km}}{\hbar^2 \omega_{nk} \omega_{nm}}, \end{aligned} \tag{11.25}$$

dove

$$\omega_{nk} = (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})/\hbar. \tag{11.26}$$

Di nuovo $c_n^{(2)}$ va determinato dalla condizione di normalizzazione. Dalla richiesta che la norma di $(1 + c_n^{(2)})|n\rangle + \sum_k (c_k^{(1)} + c_k^{(2)})|k\rangle$ sia 1, si ottiene il risultato

$$c_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_k |c_k^{(1)}|^2 = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{|H_{kn}|^2}{\hbar^2 \omega_{nk}^2} \tag{11.27}$$

Le (11.24), (11.25), e (11.27) costituiscono il risultato al secondo ordine.

Nota La dimostrazione della (11.19) e della (11.27) non è ineccepibile. In realtà la condizione di normalizzazione determina soltanto la parte reale di $c_n^{(1)}$ o $c_n^{(2)}$. La parte immaginaria di queste quantità, tuttavia, non ha il significato fisico, poiché la fase della funzione d'onda è arbitraria. Per esempio, al primo ordine la funzione d'onda può essere ridefinita con un fattore di fase $\exp i\alpha^{(1)} \sim 1 + i\alpha^{(1)}$; $\alpha^{(1)} \propto H$ come

$$(1 + c_n^{(1)})\, \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \psi_k^{(0)} \to (1 + i\alpha^{(1)}) \{(1 + c_n^{(1)})\, \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} c_k^{(1)} \psi_k^{(0)}\}, \tag{11.28}$$

il che significa una redefinizione

$$\begin{aligned} c_k^{(1)} &\to c_k^{(1)}; \quad k \neq n, \\ c_n^{(1)} &\to c_n^{(1)} + i\alpha^{(1)}. \end{aligned} \tag{11.29}$$

Sfruttando tale libertà il coefficiente $c_n^{(1)}$ (e analogmente $c_n^{(2)}$, ecc.) può essere scelto reale senza alcun perdita di generalità.

11.2. Teoria delle perturbazioni con degenerazione

Se l'Hamiltoniana nonperturbata H_0 possiede degli autovalori degeneri la procedura sopra non può essere applicata in modo diretto. Per esempio, la formula (11.16) certamente non è valida se esiste uno stato k tale che $k \neq n$; $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$. Esiste tuttavia un metodo standard per trattare questi casi, talvolta chiamata teoria delle perturbazioni degenere.

Siano $\psi_{n1}^{(0)}$, $\psi_{n2}^{(0)}$, ... $\psi_{ns}^{(0)}$, gli stati corrispondenti ad un livello con $E = E_n^{(0)}$ dell'Hamiltoniana H_0. L'insieme di questi stati $\{\psi_{nr}\}$ formano un insieme ortonormale nel sottospazio appartenente all'autovalore $E_n^{(0)}$.

Per semplicità di scrittura indicheremo tali stati come $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \ldots \psi_s^{(0)}$, omettendo l'indice n.

All'ordine zero in H qualsiasi altra scelta di insieme ortonormale,

$$\psi_i^{(0\,)} = \sum_j C_{ij} \psi_j^{(0)}, \tag{11.30}$$

è buona.

Al primo ordine in H , vediamo da (11.16) che in una generica base di stati troveremmo un risultato disatroso come

$$c_k^{(1)} = \frac{H_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \infty. \tag{11.31}$$

L'idea del metodo è quello di approfittare la libertà di base all'ordine zero, (11.30), per "preparare" gli stati di modo che l'effetto della perturbazione sia effettivamente piccolo. È chiaro (dalla (11.31)) che una buona base deve essere tale che H sia diagolnale.

Infatti, ritorniamo alla formula ancora esatta (11.6), e la consideriamo per gli stati $k = n_1, n_2, \ldots, n_s \equiv 1, 2, \ldots, s$, appartenenti al livello degenere n. Ponendo $E = E^{(0)} + E^{(1)}$, $c_k = c_k^{(0)} + c_k^{(1)}$ nella (11.6) si ha

$$E^{(1)} c_i^{(0)} = \sum_j H_{ij} c_j^{(0)}. \tag{11.32}$$

Questa equazione, che può essere scritta nella notazione matriciale,

$$(\mathbf{H} \; - E^{(1)} \mathbf{1})\, \mathbf{c} = 0, \tag{11.33}$$

è chiamata *equazione secolare*, i.e., è un'equazione agli autovalori della matrice (nel sottospazio $s \times s$) $\mathbf{H}$. In altre parole, la correzione al primo ordine dell'energia è data da uno degli s autovalori di H , determinato da

$$\det |\mathbf{H} \ - E^{(1)}\mathbf{1}| = 0, \tag{11.34}$$

e gli autovettori corrispondenti,

$$\mathbf{c}^{(r)} = \begin{pmatrix} c_1^{(r)} \\ c_2^{(r)} \\ \vdots \\ c_s^{(r)} \end{pmatrix}, \quad r = 1, 2, \ldots s, \tag{11.35}$$

definiscono s funzioni d'onda *all'ordine zero* in H .

Se s autovalori di $\mathbf{H}$ sono uno diverso dall'altro, la degenerazione è eliminata al primo ordine. Altrimenti la degenerazione sarà solo parzialmente eliminata.

Il caso che si incontra frequentemente è quello di un livello nonperturbato doppiamente degenere. L'equazione secolare diventa in tal caso

$$\det \begin{vmatrix} H_{11} - \lambda & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0 : \tag{11.36}$$

le soluzioni sono

$$E^{(1)} = \lambda = \frac{1}{2}\{H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2}\}. \tag{11.37}$$

Esempio

Lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è doppiamente degenere se si tiene conto dello spin dell'elettrone. In un campo magnetico esterno debole $\mathbf{B} = (B, 0, 0)$, c'è un termine perturbativo

$$H \ = \mu \mathbf{B} \cdot \sigma = \mu B \sigma_1, \tag{11.38}$$

nell'Hamiltoniana, oltre all'Hamiltoniana principale (10.55). In questo caso, nella base in cui s_3 è diagonale, $H_{11} = H_{22} = 0$, $H_{12} = H_{21} = \mu B$, perciò utilizzando la (11.37) si trova le correzione al primo ordine dell'energia,

$$E^{(1)} = \pm \mu B; \tag{11.39}$$

gli autostati corrispondenti sono (scrivendo solo la parte di spin)

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\-1\end{pmatrix}. \tag{11.40}$$

Nota

In questo esempio, il "riaggiustamento" di stati non è altro che la procedura di scegliere i due autostati dell'operatore, σ_1, anziché i convenzionali stati con s_3 definiti.

11.3. Perturbazioni dipendenti dal tempo; transizioni quantistiche

La situazione con le interazioni con campi esterni che dipendono esplicitamente dal tempo,

$$H = H_0 + H'(t) \tag{11.41}$$

è qualitativamente diversa da quella considerata precedentemente. L'energia del sistema sottoposto a tali potenziali esterni non si conserva, e questo fatto fa sì che le *transizioni quantistiche tra i diversi livelli* sono possibili.

Sia $\Psi_k^{(0)}(q,t)$ la funzione d'onda nonperturbata di uno stato stazionario, con il fattore $e^{-iE_k t/\hbar}$ incluso. L'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo è

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (H_0 + H'(t))\Psi. \tag{11.42}$$

Sviluppando la funzione d'onda in termini di stati stazionari nonperturbati,

$$\Psi = \sum_k a_k(t)\Psi_k^{(0)}, \tag{11.43}$$

dove $\Psi_k^{(0)}$ soddisfa l'equazione

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_k^{(0)}}{\partial t} = H_0\Psi_k^{(0)}, \tag{11.44}$$

si ha

$$i\hbar\sum_k \frac{da_k}{dt}\Psi_k^{(0)} = \sum_k a_k H'(t)\Psi_k^{(0)}. \tag{11.45}$$

Moltiplicando questa equazione con $\Psi_m^{(0)*}$ e integrando su q otteniamo

$$i\hbar\frac{da_m}{dt} = \sum_k a_k H'_{mk}(t), \tag{11.46}$$

dove

$$H_{mk}(t) = \int dq\, \Psi_m^{(0)*} H\ (t) \Psi_k^{(0)} = V_{mk} e^{i\omega_{mk}t}, \tag{11.47}$$

dove $\omega_{mk} = (E_m - E_k)/\hbar$, e

$$V_{mk} \equiv \langle m|H\ (t)|k\rangle \tag{11.48}$$

dipende dal tempo dovuto alla dipendenza temporale della perturbazione stessa.

Come stato nonperturbato prendiamo, $\Psi = \Psi_n^{(0)}$, cioè

$$a_n^{(0)} = 1, \quad a_k^{(0)} = 0, \ k \neq n, \tag{11.49}$$

e poniamo

$$a_m(t) = a_m^{(0)} + a_m^{(1)}(t). \tag{11.50}$$

Al primo ordine, si ha dunque

$$i\hbar \frac{da_{mn}^{(1)}(t)}{dt} = \sum_k H_{mk}(t)\, a_k^{(0)} = H_{mn}(t), \tag{11.51}$$

dove nel primo termine abbiamo ripristinato l'indice n per indicare lo stato prima di "accendere" la perturbazione. Integrando l'equazione sopra, si ottiene

$$a_{mn}^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int^t H_{mn}(t) dt = -\frac{i}{\hbar} \int^t V_{mn} e^{i\omega_{mn}t} dt, \tag{11.52}$$

dove l'elemento di matrice (preso tra le funzioni d'onda indipendenti dal tempo),

$$V_{mn} \equiv \langle m|H\ (t)|n\rangle, \tag{11.53}$$

dipenderà in generale dal tempo dovuto alla dipendenza esplicita dell'Hamiltoniana.

11.4. Perturbazioni che durano per un intervallo finito del tempo

Se la perturbazione è assente sia per $t \to -\infty$ che per $t \to \infty$, ha senso parlare la probabilità totale di transizione, $i \to f$, dove i è lo stato iniziale (a $t = -\infty$), f quello finale. *L'ampiezza di transizione*, al primo ordine di H è data dalla formula (11.52),

$$a_{fi}^{(1)}(\infty) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, V_{fi}\, e^{i\omega_{fi}t}, \tag{11.54}$$

la probabilità di trovare il sistema nello stato f è

$$P_{i\to f} = |a_{fi}^{(1)}(\infty)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|\int_{-\infty}^{\infty} dt\, V_{fi}\, e^{i\omega_{fi}t}|^2. \tag{11.55}$$

È interessante (e istruttivo) studiare il caso delle perturbazioni che (essendo assente a $t = -\infty$) tende ad un operatore costante a $t \to \infty$. L'integrale in (11.52) è divergente. La ragione di tale divergenza non è difficile da scoprire. Con un'integrazione per parti, la (11.52) si riscrive come

$$a_{fi}^{(1)} = -\frac{V_{fi}(\infty)e^{i\omega_{fi}t}}{\hbar\omega_{fi}} + \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial V_{fi}}{\partial t}\frac{e^{i\omega_{fi}t}}{\hbar\omega_{fi}}dt. \tag{11.56}$$

Ma il primo termine corrisponde esattamente alla correzione alla funzione d'onda (11.16); visto che il sistema a $t = \infty$ è diverso da quello iniziale, tale correzione è da aspettarsi. La probabilità di transizione in questi casi è data dal quadrato del secondo termine,

$$P_{i\to f} = \frac{1}{\hbar^2\omega_{fi}^2}|\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial V_{fi}}{\partial t}e^{i\omega_{fi}t}dt|^2. \tag{11.57}$$

Per comprendere meglio questa formula scriviamo $a^{(1)}$ come

$$a_{kn}^{(1)} = -\frac{V_{kn}(\infty)\, e^{i\omega_{kn}t}}{\hbar\omega_{kn}} + \int_{-\infty}^{t} dt\ \frac{\partial V_{kn}}{\partial t}\,\frac{e^{i\omega_{kn}t}}{\hbar\omega_{kn}}; \tag{11.58}$$

$$a_{nn}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt\ V_{nn} \simeq -\frac{i}{\hbar}V_{nn}(\infty)\, t. \tag{11.59}$$

La funzione d'onda è allora data da

$$\begin{aligned}\psi(t) &\simeq \left(1 - \frac{i}{\hbar}V_{nn}(\infty)\, t\right)\ \psi_n^{(0)}(t) \\ &- \sum_k \frac{V_{kn}(\infty)\, e^{i\omega_{kn}t}}{\hbar\omega_{kn}}\psi_k^{(0)}(t) + \sum_k \left(\int_{-\infty}^{t} dt\ \frac{\partial V_{kn}}{\partial t}\ \frac{e^{i\omega_{kn}t}}{\hbar\omega_{kn}}\right)\psi_k^{(0)}(t).\end{aligned} \tag{11.60}$$

Il primo termine rappresenta lo spostamento di energia dei livelli (vedi (11.14)), poiché a questo ordine è equivalente a

$$\simeq e^{-\frac{i}{\hbar}V_{nn}(\infty)\, t}\psi_n^{(0)}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n^{(0)}+V_{nn}(\infty))\, t}\psi_n^{(0)}(0); \tag{11.61}$$

il secondo termine è precisamente la modifica al primo ordine della funzione d'onda di ciascun livello (vedi (11.16)). A questo ordine dunque la funzione d'onda del sistema, sviluppata in termini di autostati dell'Hamiltoniana $H_0 + V(\infty)$, $\{\tilde{\psi}_m\}$ ha la forma,

$$\psi(t) \simeq \tilde{\psi}_n(t) + \sum_k \left(\int_{-\infty}^{t} dt\ \frac{\partial V_{kn}}{\partial t}\,\frac{e^{i\omega_{kn}t}}{\hbar\omega_{kn}}\right)\tilde{\psi}_k(t). \tag{11.62}$$

La probabilità di trovare il sistema nel k-simo stato è data da

$$P_{n\to k} = \left|\lim_{t\to\infty}\langle\tilde{\psi}_k(t)|\psi(t)\rangle\right|^2 = \left|\int_{-\infty}^{t} dt\ \frac{\partial V_{kn}}{\partial t}\frac{e^{i\omega_{kn}t}}{\hbar\omega_{kn}}\right|^2, \tag{11.63}$$

che è la (11.57).

11.5. Perturbazioni adiabatiche

Dalle formule (11.55) e (11.57), risulta che se la perturbazione varia poco col tempo allora la transizione non avrà luogo. Infatti,

$$P_{i\to f} \simeq 0, \tag{11.64}$$

se

$$\left|\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}\right|\frac{1}{|V_{fi}|} \ll \omega_{fi}. \tag{11.65}$$

Si osservi che in questi condizioni V_{fi} non contiene componenti di Fourier paragonabili a ω_{fi} perciò il secondo membro sarà $\simeq \delta(\omega_{fi}) = 0$.

Un sistema che si trova nell'n-simo stato stazionario, dunque, resta nello "stesso" stato quando il livello si sposta lentamente durante una perturbazione adiabatica.

11.6. Variazione istantanea dell'Hamiltoniana

Nel caso limite opposto, in cui la variazione dell'Hamiltoniana è istantanea (a $t = t_0$), si può, nel secondo termine della (11.56), portare il fattore esponenziale fuori dell'integrazione visto che $\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}$ è non nullo soltanto attorno a $t = t_0$. Si avrà allora l'ampiezza di transizione

$$a_{fi} \simeq \frac{e^{i\omega_{fi}t_0}}{\hbar\omega_{fi}}\int_{-\infty}^{t}\frac{\partial V_{fi}}{\partial t}dt = \frac{e^{i\omega_{fi}t_0}}{\hbar\omega_{fi}}V_{fi}, \tag{11.66}$$

perciò

$$P_{i\to f} \simeq |a_{fi}|^2 = \frac{|V_{fi}|^2}{\hbar^2\omega_{fi}^2}. \tag{11.67}$$

Queste considerazioni sono basate sulle formula perturbative. In realtà, nei casi di variazioni istantanee dell'Hamiltoniana esiste un metodo di approssimazione che non dipende dallo sviluppo perturbativo. Supponiamo che l'Hamiltoniana è H_0 per

$t \leq t_0 - \epsilon$; e $H \neq H_0$ per $t \geq t_0 + \epsilon$. L'idea è che la funzione d'onda iniziale $\psi_i^{(0)}$ del sistema "non fa in tempo" ad aggiustarsi durante la durata del disturbo 2ϵ e rimane la stessa (si noti che l'operatore dell'evoluzione è $\exp iH(2\epsilon)/\hbar \simeq 1$), mentre i livelli stazionari cambiano con H. La probabilità che il sistemi si trovi in uno degli stati stazionari della nuova Hamiltoniana f è allora semplicemente

$$P_{i \to f} \simeq |\int dq\, \psi_f^* \, \psi_i^{(0)}|^2. \tag{11.68}$$

Se inoltre la diffenza tra H_0 e H è piccola, questa formula dovrebbe coincidere, al primo ordine di $H \ \equiv H - H_0$, con la formula pertubativa, (11.67). Infatti, dalle equazioni di Schrödinger prima e dopo la variazione,

$$H_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)}; \quad H \psi_f = E_f \psi_f, \tag{11.69}$$

troviamo

$$(E_f - E_i^{(0)}) \int dq\, \psi_f^* \, \psi_i^{(0)} = \int dq\, \psi_f^* H \ \psi_i^{(0)}. \tag{11.70}$$

Ma per H piccola $E_f \simeq E_f^{(0)}$; $\psi_f \simeq \psi_f^{(0)}$, per cui si può approssimare l'integrale di (11.68) con

$$\int dq\, \psi_f^{0*} H \ \psi_i^{(0)} / (E_f^{(0)} - E_i^{(0)}) = \frac{V_{fi}}{\hbar \omega_{fi}}, \tag{11.71}$$

da cui è evidente la consistenza tra le due approssimazioni.

11.7. Perturbazioni periodiche e Regola d'oro di Fermi

Il caso di perturbazioni periodiche è di particolare importanza.

$$H \ (t) = \begin{cases} F e^{-i\omega t} + h.c., & t \geq 0, \\ 0, & t < 0, \end{cases} \tag{11.72}$$

dove $h.c.$ indica il coniugato Hermitiano. Il quadrato dell'ampiezza è dato da

$$|a_{fi}|^2 = |F_{fi}|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega) t}{\hbar^2 (\omega_{fi} - \omega)^2}. \tag{11.73}$$

Nel limite di grande t, $\frac{\sin^2 \frac{1}{2}\alpha t}{\alpha^2}$ è una funzione di α sempre più concentrata (e più singolare) attorno a $\alpha = 0$; essa si avvicina alla funzione delta $\delta(\alpha)$. La costante di fronte è determinata dal valore di una nota integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \, \frac{\sin^2 z}{z^2} = \pi. \tag{11.74}$$

Si ottiene così,

$$\frac{\sin^2 \frac{1}{2}\alpha t}{\alpha^2} \to \frac{\pi t}{2}\delta(\alpha), \tag{11.75}$$

$$|a_{fi}|^2 = |F_{fi}|^2 \frac{2\pi}{\hbar^2}\, t\, \delta(\omega_{fi} - \omega) = |F_{fi}|^2 \frac{2\pi}{\hbar}\, t\, \delta(E_f - E_i - \omega\hbar). \tag{11.76}$$

Questa espressione sembra divergere linearmente con t a grande t. In realtà, si tratta di una divergenza che si deve aspettare: per t molto grande rispetto ai periodi caratteristici del problema,

$$t \gg \frac{2\pi}{\omega_{fi}}, \frac{2\pi}{\omega}, \tag{11.77}$$

la probabilità di transizione dovrebbe essere in media costante: la probabilità *totale* sarà proprozionale a t. Questa interpretazione ci permette di concludere che la probabilità della transizione $i \to f$ *per un intervallo unitario del tempo* è data da:

$$w_{fi} = |F_{fi}|^2 \frac{2\pi}{\hbar}\, \delta(E_f - E_i - \omega\hbar). \tag{11.78}$$

La funzione delta nella (11.78) rappresenta la conservazione dell'energia. Se lo stato finale f fa parte di uno spettro continuo, la probabilità di transizione va molteplicata con il numero di stati (quantistici) tra E_f e $E_f + dE_f$,

$$d\nu_f = \rho(E_f) dE_f, \tag{11.79}$$

dove $\rho(E_f)$ è chiamato *densità di stati*. Integrando su valori di E_f attorno a un valore centrale E_f troviamo la formula

$$w_{fi} = |F_{fi}|^2 \frac{2\pi}{\hbar}\, \rho(E_f)|_{E_f = E_i^{(0)} + \hbar\omega}, \tag{11.80}$$

detta *regola d'oro (o aurea) di Fermi*.

Densità di stati

Per calcolare la densità di stati per una perticella libera in uno spazio uni-dimensionale conviene mettere il sistema in una scatola periodica col periodo L. La funzione d'onda è data da

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \tag{11.81}$$

e l'energia da

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}, \quad k = \frac{p}{\hbar} = \pm\frac{2\pi n}{L}, \quad n = 0, 1, 2, \ldots. \tag{11.82}$$

Ogni valore di n corrisponde ad uno stato perciò il numero degli stati tra E e $E+dE$ è (tenendo conto della degenerazione per $k \leftrightarrow -k$) $2dn$. Dalle equazioni sopra troviamo che

$$2dn = 2\frac{mL}{2\pi\hbar^2 k}dE \equiv \rho(E)dE, \tag{11.83}$$

$$\rho(E) = \frac{mL}{\pi\hbar^2 k}. \tag{11.84}$$

Per una particella libera in tre dimensioni, il calcolo è analogo. La funzione d'onda normalizzata in una scatola periodica di lato L è

$$\psi = \frac{1}{L^{3/2}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{11.85}$$

con

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}; \quad i = x, y, z; \quad E = \frac{\mathbf{k}^2\hbar^2}{2m}, \tag{11.86}$$

dove n_i sono numeri interi arbitrari. Per definizione

$$\rho(E)\, dE_k\, d\Omega \tag{11.87}$$

è il numero di stati con E_k nell'intervallo $(E_k, E_k + dE_k)$ e con l'impulso nella regione di angolo solido, $d\Omega = d(\cos\theta)d\phi$. Ma tale numero è ovviamente uguale a

$$dn_x\, dn_y\, dn_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x\, dk_y\, dk_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk\, k^2\, d\Omega. \tag{11.88}$$

Uguagliando questi numeri e facendo uso di $dE_k = \frac{\hbar^2}{2m}2k\, dk$, troviamo

$$\rho(E) = \frac{mL^3 k}{8\pi^3\hbar^2}. \tag{11.89}$$

Anticipiamo che la dipendenza dalla grandezza L della scatola che è stata artificialmente introdotta per "contare" i numeri di stati si cancellerà nella probabilità (11.80) poiché l'elemento di matrice F_{fi} introduce anche esso una dipendenza compensatoria da L dovuta alla normalizzazione della funzione d'onda, (11.85).

11.8. Relazione d'indeterminazione energia-tempo; stati metastabili

Si potrebbe pensare all'effetto della perturbazione periodica come una misura dell'energia del sistema. Vista la funzione delta della conservazione dell'energia, (11.76),

e facendo uso delle perturbazioni esterne con una nota frequenza, si potrebbe determinare l'energia di un livello, osservando se la transizione avviene o meno.

In realtà, nessuna misura può durare all'infinità, e di conseguenza, dobbiamo usare la formula per t finito, (11.73) per la probabilità di transizione. Vuol dire che anche se la frequenza ω è nota perfettamente l'energia E_f (supponendo che E_i sia nota anche essa) è "misurata" con un'incertezza. Poiché la distribuzione (probabilistica) della transizione ha una larghezza $\sim \pi/t$ in $\omega_{fi} - \omega$, l'energia dello stato f sarà determinata con un'indeterminazione (scrivendo Δt al posto di t)

$$\Delta E \sim \frac{\hbar}{\Delta t}. \tag{11.90}$$

Questa relazione è chiamata *relazione d'indeterminazione tempo-energia*, e complementa la relazione d'indeterminazione posizione-impulso, studiata nel Capitolo 4.

Per analoghe ragioni, si può dedurre che in Meccanica Quantistica tutti i stati metastabili, con la vita media τ, hanno una larghezza

$$\Delta E = \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \tag{11.91}$$

nel valore dell'energia. Dal punto di vista formale tale affermazione è comprensibile, poiché uno stato metastabile non è un autostato dell'Hamiltoniana (se lo fosse non decaderebbe), e "l'energia di uno stato metastabile" è una cosa che si può definire soltanto tramite un appropriato prolungamento analitico.

La relazione (11.91) può essere ottenuta in vari modi. Sia $\Gamma/\hbar$ la probabilità (per un intervallo unitario del tempo) che uno stato metastabile 1 decade e finisce nello stato fondamentale. (Si pensi ad esempio a uno dei livelli atomici che decade spontaneamente emettendo luce.) Se il numero degli atomi nello stato 1 è $N(t)$, si avrà

$$N(t) - N(t + \Delta t) = \frac{\Gamma}{\hbar}(\Delta t) N(t). \tag{11.92}$$

Segue che

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{\Gamma}{\hbar} N(t), \tag{11.93}$$

perciò

$$N(t) = e^{-\Gamma t/\hbar} N(0). \tag{11.94}$$

Da cui l'interpretazione di $\tau = \hbar/\Gamma$ come la vita media dello stato 1.

Il fatto che tale vita media ha a che fare con la larghezza finita del livello 1 (la larghezza della linea spettrale corrispondente alla transizione $1 \to 0 + \gamma$), si vede nel

modo seguente. L'ampiezza del campo elettromagnetico irradiato nella transizione varierà col tempo come

$$e^{-\Gamma t/2\hbar} \cos \omega_0 t, \tag{11.95}$$

dove $\omega_0 = (E_1 - E_0)/\hbar$. Il fattore esponenziale reale nella formula sopra tiene conto del fatto che l'intensità decade come $e^{-\Gamma t/\hbar}$ perché il livello eccitato decade con questa probabilità. (Un atomo che è già nello stato fondamentale non può irradiare!) Le frequenze osservate corrispondono alla trasformata di Fourier di tale dipendenza temporale,

$$\int dt\, e^{-i\omega t} e^{-\Gamma t/2\hbar} \cos \omega_0 t \simeq \frac{1}{i} \frac{1}{\omega - \omega_0 - i\Gamma/2\hbar}; \tag{11.96}$$

l'intensità della radiazione dipende dalla frequenza come

$$\propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2/4\hbar^2}, \tag{11.97}$$

cioè la frequenza misurata ha una distribuzione con una larghezza $\Gamma/\hbar$. Ciò significa che l'energia E_1 misurata ha un'incertezza di Γ.

11.9. Problemi

1. Un atomo di idrogeno nello stato fondamentale si trova tra le armature di un condensatore in un campo elettrico uniforme

$$E = \begin{cases} E_0 e^{-t/\tau} & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

Si calcoli la probabilità che l'atomo si trovi nello stato $2S$ o in uno degli stati $2P$, dopo un lungo intervallo di tempo.

2. Le correzioni relativistiche ($O(1/c^2)$) all'Hamiltoniana dell'atomo di idrogeno sono date da

$$V = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\alpha\hbar}{2m^2cr^3}(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}) + \frac{\alpha\pi\hbar^3}{2m^2c}\delta^{(3)}(\mathbf{r})$$

dove $\alpha = e^2/\hbar c \sim 1/137$, $\mathbf{L}, \mathbf{S}$ sono rispettivamente il momento angolare e lo spin dell'elettrone.

Si calcolino i livelli di energia $n = 1$ e $n = 2$ in presenza della perturbazione V al prim'ordine.

3. Si calcoli la sezione d'urto di diffusione di un elettrone da un atomo di idrogeno (targhetta) in cui l'atomo di idrogeno viene eccitato dallo stato $1S$ allo stato $2S$ (senza tener conto dello scambio tra i due elettroni).

4. Un oscillatore armonico tridimensionale (con la massa μ e con la frequenza angolare ω) è nel suo stato fondamentale a $t = -\infty$. Si applica la perturbazione dipendente dal tempo,

$$H' = cx \exp -\omega_0^2 t^2.$$

(c è una costante.) Calcolare le probabilità, al primo ordine in H', che il sistema si trovi a $t = \infty$ in vari stati (n_1, n_2, n_3). (I livelli nonperturbati sono $\omega\hbar(\frac{3}{2} + n_1 + n_2 + n_3)$; $n_i = 0, 1, 2, ..., \; i = 1, 2, 3.$) Quali sono i valori possibili del momento angolare orbitale (l) e della sua componente z (m) degli stati finali ?

5. Si consideri un oscillatore nonarmonico unidimensionale,

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 + \frac{g}{4} x^4, \quad g > 0.$$

(i) Considerando un opportuno cambiamento della variabile x si dimostri la seguente legge di "scaling" per un autovalore di energia,

$$E(\omega, m, g) = \frac{1}{\lambda^2} E(\lambda^2 \omega, m, \lambda^6 g), \quad (\lambda > 0 \;\text{ arbitrario})$$
$$= g^{1/3} E(g^{-1/3}\omega, m, 1).$$

(ii) L'Hamiltoniana (1) può essere riscritta come

$$H = H_0(\Omega) + H',$$
$$H_0(\Omega) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\Omega^2 x^2;$$
$$H' = \frac{1}{2} m(\omega^2 - \Omega^2) x^2 + \frac{g}{4} x^4.$$

$H_0(\Omega)$ rappresenta un oscillatore armonico con la "frequenza di prova", Ω. Si applichi la teoria delle perturbazioni per calcolare l'energia dello stato fondamentale, al primo ordine in H'. (iii) Il risultato di (ii), $E(\Omega)$, dipende dal parametro fittizio Ω introdotto in (3). Si determini Ω minimizzando $E(\Omega)$ rispetto a Ω e di conseguenza si trovi $E(\Omega)|_{\Omega=\Omega_{min}}$ per $g = 40; m = \omega = \hbar = 1$. Si paragoni il risultato ottenuto con quello esatto (1.50497...) e con quello della teoria delle perturbazioni standard (al primo ordine in g).

12. Approssimazione Semiclassica (Approssimazione WKB)

12.1. Forma generale della funzione d'onda

Consideriamo ora un altro metodo di approssimazione che non dipende dallo sviluppo in una parte "piccola" dell'Hamiltoniana. L'approssimazione semi classica o l'approssimazione WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) si applica quando la situazione è vicina a quella classica: è uno sviluppo in $\hbar$.

Il limite classico della funzione d'onda ha una forma

$$\psi(q,t) = A(q,t)e^{iS(q,t)/\hbar}, \quad (A, S \sim O(\hbar^0)). \tag{12.1}$$

Sostituendo la (12.1) nell'equazione di Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi, \tag{12.2}$$

considerando i termini degli ordini di $\hbar^0$ e di $\hbar^1$, vediamo che l'equazione di Schrödinger è soddisfatta se S è una soluzione dell'equazine di Hamilton-Jacobi (vedi Sec.2.5.),

$$\frac{\partial S(q,t)}{\partial t} = -H(q,p)|_{p=\partial S/\partial q}, \tag{12.3}$$

e se A obbedisce

$$\frac{\partial A^2}{\partial t} = -\frac{1}{m}\nabla\cdot(A^2\nabla S). \tag{12.4}$$

In virtù del fatto che ∇S è l'impulso classico, la seconda equazione è interpretabile come equazione di continuità

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla(\rho\mathbf{v}) = 0, \quad \rho = A^2 = |\psi|^2, \quad \mathbf{v} = \nabla S/m. \tag{12.5}$$

L'equazione classica (12.3) implica perciò l'equazione di Schrödinger per la funzione d'onda di forma semiclassica (12.1). La situazione è analoga al limite di ottica geometrica per le onde classiche (vedi Landau Lifshitz, Vol.2, Chapter 7).

La soluzione all'equazione di Schrödinger indipendente dal tempo,

$$\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V\}\psi = E\psi, \tag{12.6}$$

può essere sistematicamente sviluppata in serie di potenze in $\hbar$. Per semplicità la teoria sarà sviluppata per una dimensione: per i problemi tridimensioni a simmetria

centrale il risultato ottenuto qui può essere applicata alla funzione d'onda radiale, tenuto conto del potenziale centrifugo.

Se

$$\psi = e^{i\sigma(x)/\hbar} \tag{12.7}$$

l'equazione per σ risulta

$$\frac{1}{2m}(\sigma\ )^2 - \frac{i\hbar}{2m}(\sigma\ \ ) = E - V, \tag{12.8}$$

equazione ancora esatta. Sviluppiamo ora σ

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + (\frac{\hbar}{i})^2\sigma_2 + \ldots. \tag{12.9}$$

Tale sviluppo è giustificato visto la forma della funzione d'onda nel limite classico, (12.1).

All'ordine zero in $\hbar$, si ha

$$\frac{1}{2m}(\sigma_0)^2 = E - V(x), \tag{12.10}$$

perciò

$$\sigma_0 = \pm \int dx\, \sqrt{2m(E - V(x))} = \pm \int p\, dx, \tag{12.11}$$

dove $p(x) \equiv \sqrt{2m(E - V(x))}$ è l'impulso classico. σ_0 è allora l'azione classica, un risultato perfettamente in accordo con la (12.1) poiché la funzione principale di Hamilton $S(q,t)$ è uguale all'azione classica, $\int p\, dx - \int H\, dt$. (Qui troviamo solo la parte "ridotta" perché stiamo considerando la funzione d'onda t- indipendente.)

Perché l'approssimazione semi-classica sia valida, è necessario che il secondo termine della (12.8) deve esere piccolo rispetto al primo:

$$|\frac{\hbar\sigma}{(\sigma\ )^2}| \ll 1. \tag{12.12}$$

Ma poiché $\sigma\ \sim p$ questo è equivalente alla condizione

$$|\hbar p\ /p^2| \ll 1. \tag{12.13}$$

In termini di lunghezza d'onda di de Broglie, $\lambda(x) = 2\pi\hbar/p(x)$ questo vuol dire

$$|\frac{d(\lambda/2\pi)}{dx}| \ll 1. \tag{12.14}$$

La condizione di applicabilità del limite classico è quindi la stessa del caso del limite di ottica geometrica, i.e., che la funzione onda (o l'onda classica) abbia una lunghezza d'onda ben definita, e che la fase (chiamata *iconale* meccanica ondulatoria classica) sia grande.

Dalla (12.13) traspare che vicino al punto dove $p = \sqrt{2m(E - V(x))} = 0$, cioè *vicino al punto di ritorno classico* questa condizione non è soddisfatta. Come vedremo in seguito questo presenta problemi tutt'altro che banali per la soluzione semiclassica.

All'ordine $O(\hbar)$ l'eq. (12.8) dà

$$\sigma_1 = -\frac{\sigma_0}{2\sigma_0} = -\frac{1}{2}(\log \sigma_0) \,. \tag{12.15}$$

$$\sigma_1 = -\frac{1}{2}\log \sigma_0 = -\frac{1}{2}\log p(x) + \text{cost.}. \tag{12.16}$$

A quest'ordine, perciò la funzione d'onda semi-classica ha una forma generale

$$\psi = \frac{c_1}{p^{1/2}} \exp \frac{i}{\hbar}\int^x p\, dx + \frac{c_2}{p^{1/2}} \exp -\frac{i}{\hbar}\int^x p\, dx. \tag{12.17}$$

Nella regione classicamente accessibile, dove $p(x) \equiv \sqrt{2m(E - V(x))}$ è reale (la chiameremo regione di tipo I), il comportamento della funzione d'onda semi-classica è quindi

$$\psi \sim \frac{1}{\sqrt{p}} e^{\pm \frac{i}{\hbar}\int p\, dx}, \qquad (I) \tag{12.18}$$

mentre nelle zone classicamente "proibite" (che chiameremo regione di tipo II), i.e., dove $p(x)$ è immaginario, si ha

$$\psi \sim \frac{1}{\sqrt{|p|}} e^{\pm \frac{1}{\hbar}\int |p|\, dx} \qquad (II). \tag{12.19}$$

Ma poiché l'approssimazione semi-classica non è valida attorno al punto di ritorno classico (i.e., il confine tra i due tipi di regioni), il problema principale nell'approssimazine WKB è quello di trovare la corretta formula di connessione tra le funzioni d'onda valide in I e II, secondo la condizione al contorno appropriato al caso.

12.2. Formula di connessione

Consideriamo una situazione tale che

$$\begin{cases} E - V(x) > 0, & x < a \text{ (I)} \\ E - V(x) < 0, & x > a \text{ (II)} \end{cases} \tag{12.20}$$

(vedi Fig.12). L'unica condizione al contorno possibile in questo caso è che la funzione d'onda si annulla a $x = \infty$, i.e., nella regione II (ma lontano da a) la funzione d'onda sarà della forma

$$\psi_{II} = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp -\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p| dx. \tag{12.21}$$

Nella regione I allora la funzione d'onda avrà invece la forma generale

$$\psi_I = \frac{c_1}{p^{1/2}} \exp \frac{i}{\hbar} \int_a^x p\, dx + \frac{c_2}{p^{1/2}} \exp -\frac{i}{\hbar} \int_a^x p\, dx \tag{12.22}$$

con $p = \sqrt{2m(E - V(x))} > 0$. Il problema è quello di trovare i coefficienti c_1, c_2 in termini di C.

Un metodo per trovare la formula di connessione è il seguente. Nell'immediata vicinanza del punto $x = a$ non si può applicare l'approssimazione semi-classica; si può invece utilizzare un'approssimazione lineare per il potenziale,

$$E - V(x) \simeq F_0 \cdot (x - a), \tag{12.23}$$

$F_0 = -(\partial V/\partial x)|_{x=a} < 0$. L'equazione di Schrödinger con il potenziale lineare,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi \;\; = F_0 \cdot (x - a)\psi, \tag{12.24}$$

corrisponde al problema del moto di una particella carica in un campo elettrico uniforme. Cambiando la variabile

$$\xi \equiv \left(\frac{2mF_0}{\hbar^2}\right)^{1/3} (x - a), \tag{12.25}$$

(12.24) diventa

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = -\xi\psi. \tag{12.26}$$

Questa equazione ha una soluzione finita dovunque,

$$\psi(\xi) = A\Phi(-\xi), \tag{12.27}$$

dove

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty du\; \cos(u^3/3 + u\xi), \tag{12.28}$$

è la *funzione di Airy*. L'andamento asintotico di $\psi(\xi)$ è allora

$$\psi(\xi) \to \frac{A}{2|\xi|^{1/4}} \exp -2|\xi|^{3/2}/3, \quad \xi \to -\infty; \tag{12.29}$$

mentre

$$\psi(\xi) \to \frac{A}{\xi^{1/4}} \sin(-2|\xi|^{3/2}/3 + \pi/4), \quad \xi \to \infty, \tag{12.30}$$

(vedi Appendice di Landau Lifshitz, Vol. 3.). La funzione di Airy può essere espressa in termini di funzioni di Bessel di ordine 1/3, vedi Schiff.

Consideriamo ora una regione intermedia di x ($x > a$), dove $x - a$ è sufficientemente grande perché la formula semiclassica (12.21) sia valida, ma allo stesso tempo $x - a$ è suficientemente piccola per cui l'approssimazione lineare per il potenziale è anche valida. Per consistenza la formula (12.21) per piccoli valori di $x - a$ dovrà coincidere con l'andamento asintotico (12.29). Infatti, per piccolo $x - a$, $|p| \simeq |\sqrt{2mF_0(x-a)}| = \sqrt{-2mF_0}\,(x-a)^{1/2}$,

$$\int_a^x |p| dx = \sqrt{-2mF_0}\,\frac{2}{3}(x-a)^{3/2}, \tag{12.31}$$

perciò

$$\psi_{II} \sim \frac{C}{2(-2mF_0)^{1/4}(x-a)^{1/4}} \exp -\frac{2\sqrt{-2mF_0}}{3\hbar}(x-a)^{3/2}, \tag{12.32}$$

mentre per $\xi = (2mF_0/\hbar^2)^{1/3}(x-a) \to -\infty$ (si ricordi che $F_0 < 0$)

$$\psi_{centrale} \sim \frac{A}{2(-2mF_0/\hbar^2)^{1/12}(x-a)^{1/4}} \exp -\frac{2\sqrt{-2mF_0}}{3\hbar}(x-a)^{3/2}, \tag{12.33}$$

il che dimostra la consistenza tra le due approssimazioni usate.

Il paragone tra le due formule ci permette dunque di identificare i coefficienti con

$$\frac{A}{2(-2mF_0/\hbar^2)^{1/12}} = \frac{C}{2(-2mF_0)^{1/4}}. \tag{12.34}$$

Analogamente, nella regione intermedia con $x < a$ il paragone tra

$$\begin{aligned}\psi_I &\sim \frac{1}{(-2mF_0)^{1/4}(a-x)^{1/4}} \{c_1 \exp -\frac{2i\sqrt{-2mF_0}}{3\hbar}(a-x)^{3/2} \\ &+ c_2 \exp \frac{2i\sqrt{-2mF_0}}{3\hbar}(a-x)^{3/2}\},\end{aligned} \tag{12.35}$$

e

$$\psi_{centrale} \sim \frac{A}{2(-2mF_0/\hbar^2)^{1/12}(a-x)^{1/4}} \sin\{-\frac{2\sqrt{-2mF_0}}{3\hbar}(a-x)^{3/2} + \frac{\pi}{4}\} \tag{12.36}$$

ci induce a identificare

$$\frac{c_2}{(-2mF_0)^{1/4}} = \frac{A}{(-2mF_0/\hbar^2)^{1/12}}\frac{e^{i\pi/4}}{2i}; \quad \frac{c_1}{(-2mF_0)^{1/4}} = -\frac{A}{(-2mF_0/\hbar^2)^{1/12}}\frac{e^{-i\pi/4}}{2i}, \tag{12.37}$$

cioè

$$c_2 = Ce^{i\pi/4}/2i; \quad c_1 = -Ce^{-i\pi/4}/2i. \tag{12.38}$$

La funzione d'onda nella regione I è dunque

$$\begin{aligned}\psi_I &\sim \frac{C}{2i\sqrt{p}}\{-\exp(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx - \frac{i\pi}{4}) + \exp(-\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{i\pi}{4})\} \\ &= \frac{C}{\sqrt{p}}\cos(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi}{4}).\end{aligned} \tag{12.39}$$

In altre parole, abbiamo trovato la prima formula di connessione,

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp -\frac{1}{\hbar}\int_a^x |p|dx \Rightarrow \frac{C}{\sqrt{p}}\cos(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx - \frac{\pi}{4}). \tag{12.40}$$

Osservazione Quando la regione classicamente inaccessibile (II) sta sulla sinistra del punto di ritorno classico ($x < a$), e la regione del tipo I sulla destra, la considerazione è analoga: la formula finale va opportunamente modificata. La formula di connessione valida in tutti i casi (ma sempre dando la formula semiclassica nella regione I, data la condizione al contorno decrescente nella regione del tipo II) è

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}}\exp -\frac{1}{\hbar}|\int_a^x |p|dx| \Rightarrow \frac{C}{\sqrt{p}}\cos(\frac{1}{\hbar}|\int_a^x p\,dx| + \frac{\pi}{4}). \tag{12.41}$$

Condizione di quantizzazione di Bohr e Sommerfeld

Come applicazione della formula di connessione trovata sopra, consideriamo il potenziale nella Fig.13. Poiché la funzione d'onda si annulla a $x \to \pm\infty$ la funzione d'onda nella regione centrale può essere ricavata o dalla formula (12.40),

$$\psi \sim \frac{C}{\sqrt{p}}\cos(\frac{1}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi}{4}), \tag{12.42}$$

o da un'analoga formula (12.41) applicata a due regioni, $x < b$ e $b < x < a$,

$$\psi \sim \frac{C}{\sqrt{p}}\cos(\frac{1}{\hbar}\int_x^b p\,dx + \frac{\pi}{4}) = \frac{C}{\sqrt{p}}\cos(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\,dx - \frac{\pi}{4}). \tag{12.43}$$

Le due formule devono coincidere nella regione $b < x < a$: la condizione di consistenza è:

$$\frac{1}{\hbar}\int_b^a p\,dx - \frac{\pi}{2} = \pi n, \quad n = 0, 1, 2, \ldots. \tag{12.44}$$

Cioè

$$\oint dx\,p = 2\int_b^a p\,dx = 2\pi\hbar(n + \frac{1}{2}) = h(n + \frac{1}{2}) : \tag{12.45}$$

La condizione di quantizzazione ipotizzata da Bohr e Sommerfeld (vedi Sec 3.), dunque appare come *approssimazione semi-classica alla Meccanica Quantistica.*

(12.45) è valida per $n \gg 1$ (i.e., la funzione d'onda ha un grande numero dei nodi) perché solo in tal caso la condizione di semiclassicità è soddisfatta. Ma poiché $\oint dx\,p$ è l'area del dominio nello spazio di fase, circondato dalla "traiettoria" classica $p = p(x)$, e siccome ci sono n stati quantistici in tal area, si arriva al concetto che uno stato quantistico "occupa" in media il volume $2\pi\hbar$ dello spazio di fase. Ne segue che un elemento di volume $\Delta p\Delta x$ dello spazio di fase contiene circa $\Delta p\Delta x/2\pi\hbar$ stati. Tal "conteggio" di stati quantistici è di importanza fondamentale nell'ambito della meccanica statistica quantistica.

12.3. Penetrazione di barriere (Effetto Tunnel)

Si considera ora una particella incidente da $x = -\infty$ e che incontra una barriera di potenziale semi-classica (Fig.14). La condizione al contorno in queso caso è che a $x \to +\infty$ la funzione d'onda contiene solo l'onda penetrata (che viaggia verso destra):

$$\psi_{x>a} \sim \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left[(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx) + \frac{\pi i}{4}\right], \tag{12.46}$$

dove la fase $e^{i\pi/4}$ è lì per convenienza. La situazione è diversa da quella studiata prima, e dovremmo rifare l'analisi. È istruttivo ottenere la seconda formula di connessione adatta al caso presente col metodo diverso da quello usato nel Sec.12.2.

Consideriamo una regione di x tale che $x - a$ è sufficientemente grande (perché la formula semiclassica sia valida) ma che $x - a$ è ragionevolmente piccola per applicare un'approssimazione lineare

$$E - V(x) \simeq F_0 \cdot (x - a), \quad F_0 > 0. \tag{12.47}$$

Poiché $p \simeq \sqrt{2mF_0}(x-a)^{1/2}$ si avrà in tale regione

$$\psi \sim \frac{C}{(2mF_0)^{1/4}(x-a)^{1/4}} \exp\left[\frac{2i\sqrt{2mF_0}}{3\hbar}(x-a)^{3/2} + \frac{i\pi}{4}\right]. \tag{12.48}$$

Ora la funzione d'onda può essere prolungata analiticamente nella regione $x < a$ lungo un semicerchi nel piano complesso di x. (Fig.15)

Continuando infatti

$$x - a = \rho e^{i\phi}; \quad \phi = 0 \to \pi, \tag{12.49}$$

$$(x-a)^{3/2} \to -i(a-x)^{3/2}; \quad (x-a)^{-1/4} \to e^{-1\pi/4}(a-x)^{-1/4}, \tag{12.50}$$

e di conseguenza

$$\exp \frac{2i\sqrt{2mF_0}}{3\hbar}(x-a)^{3/2} \to \exp \frac{2\sqrt{2mF_0}}{3\hbar}(a-x)^{3/2} = \exp \frac{1}{\hbar}\int_x^a dx\,(a-x)^{1/2}\sqrt{2mF_0}, \tag{12.51}$$

si trova la funzione d'onda

$$\begin{aligned}\psi &= \frac{C}{|p|^{1/2}} \exp \frac{1}{\hbar}\int_x^a dx\,(a-x)^{1/2}\sqrt{2mF_0} \\ &= \frac{C}{|p|^{1/2}} \exp \frac{1}{\hbar}\int_x^a |p| dx \\ &= \frac{C\beta}{|p|^{1/2}} \exp -\frac{1}{\hbar}\int_b^x |p| dx,\end{aligned} \tag{12.52}$$

$$\beta \equiv \exp \frac{1}{\hbar}\int_b^a |p| dx. \tag{12.53}$$

Abbiamo in questo modo trovato la seconda formula di connessione,

$$\frac{C}{\sqrt{p}} \exp [(\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\, dx) + \frac{\pi i}{4}] \Rightarrow \frac{C}{|p|^{1/2}} \exp \frac{1}{\hbar}\int_x^a |p| dx, \tag{12.54}$$

determinando questa volta la funzione d'onda in una regione classicamente inaccessibile.

A questo punto la funzione d'onda (12.52) nella regione $b < x < a$ ha esattamente la forma (12.21): si può perciò applicare direttamente la prima formula di connessione, (12.40), per andare nella regione $x < b$, dove troviamo la funzione d'onda

$$\{2C\beta/\sqrt{p}\} \cos(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\, dx + \frac{\pi}{4}). \tag{12.55}$$

In breve (rinormalizzando il tutto col fattore $C\beta$) abbiamo trovato che la funzione d'onda nella regione $x < b$ consiste nell'onda incidente più un'onda riflessa,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{p}}\{\exp i(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\, dx + \frac{\pi}{4}) + \exp -i(\frac{1}{\hbar}\int_b^x p\, dx + \frac{\pi}{4})\}, \tag{12.56}$$

mentre l'onda trasmessa nella regione $x > a$ è

$$\psi = \frac{\beta^{-1}}{\sqrt{p}} \exp[\frac{i}{\hbar}\int_a^x p\,dx + \frac{\pi i}{4}]. \tag{12.57}$$

Il coefficiente di trasmissione (la probabilità di tunnelling) è dato dal rapporto delle densità di corrente dell'onda incidente e dell'onda trasmessa, i.e.,

$$D = |\frac{1}{\beta}|^2 = \exp -\frac{2}{\hbar}\int_b^a dx\,|p|. \tag{12.58}$$

Osservazioni

i) La dipendenza esponenziale (12.58) della probabilità è caratterisca del fenomeno di tunnelling quantistico, ed è in accordo con il risultato ottenuto per la barriera costante (Sec.5.) nel limite di grande barriera;

ii) Nell'approssimazione semi-classica D è esponenzialmente piccola; nel limite $\hbar \to 0$ la probabilità di tunneling si annulla: questo è consistente con la Meccanica Classica.

Nota Nel prolungamento analitico (12.50) abbiamo scelto il cammino nel piano superiore di x. Se il cammino fosse stato scelto nel piano inferiore, avremmo trovato il risultato $\sim \exp -\frac{1}{\hbar}\int_x^a |p|dx$. Tale risultato non coincide con il risultato corretto (12.52), sarebbe esponenzialmente piccolo rispetto ad esso.

In realtà, il prolungamento analitico (nella fase) di uno sviluppo *asintotico* va fatto con più attenzione. La corretta procedura, tenendo conto di cosìdette discontinuità di Stokes, dà l'identico risultato per qualsiasi cammino usato (vedi, per es., Dingle, "Asymptotic Expansions: their derivation and interpretation" ('73)).

Esercizio: Si calcoli la probabilità che una persona di $60Kg$ che arriva lentamente (i.e., con l'energia cinetica approssimativamente zero), attraversi un muro rigido di altezza $10m$ e di spessore $1m$.

13. Metodo Variazionale

13.1. Principio variazionale

Il metodo di grande utilità, soprattutto per i sistemi atomici e molecolari, è quello che usa il principio variazionale. Per illustrare l'idea, consideriamo l'energia dello stato

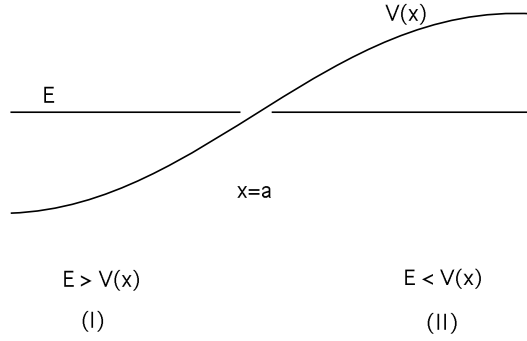



Figure 12: Barriera di potenziale semiclassica

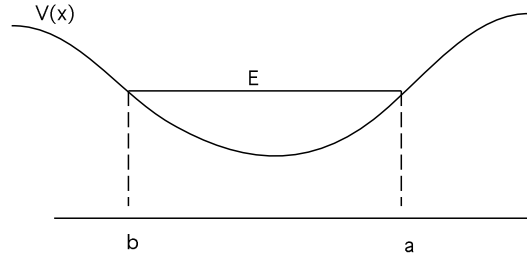



Figure 13: Buca di potenziale semiclassica

fondamentale di un sistema generico. Sia H l'Hamiltoniana del sistema; le soluzioni dell'equazione di Schrödinger

$$H\psi_n(q) = E_n\psi_n(q); \quad n = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{13.1}$$

non sono note.

Introduciamo una classe di funzioni d'onda di prova normalizzata, $\psi(q; \{\beta\})$ dove $\{\beta\}$ rappresenta uno o più parametri variazionali. Ora, per *qualsiasi* funzione d'onda ψ (e perciò anche per $\psi(q; \{\beta\})$) è valida la disuguaglianza

$$\langle\psi|H|\psi\rangle \geq E_0. \tag{13.2}$$

La dimostrazione è elementare: una funzione d'onda qualsiasi può essere sviluppata in termini di autostati $\psi_n(q)$ di H, (13.1),

$$\psi = \sum_n c_n\psi_n(q); \quad \sum_n |c_n|^2 = 1. \tag{13.3}$$

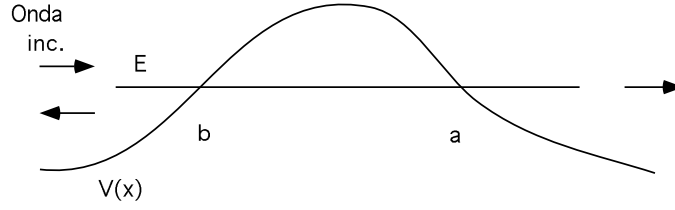



Figure 14: Effetto tunnel

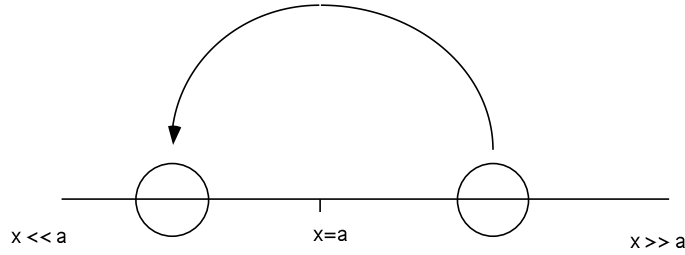



Figure 15: Prolungamento analitico della funzione d'onda semiclassica

Sostituzione di tale sviluppo nel primo membro della (13.2) dà

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0, \tag{13.4}$$

che è la disuguaglianza in questione.

Minimizzando il valor d'aspettazione di H calcolato con $\psi(q;\{\beta\})$,

$$\frac{\partial}{\partial\beta}\langle\psi_\beta|H|\psi_\beta\rangle = 0, \quad \to \beta = \beta_0, \tag{13.5}$$

si trova un'approssimazione,

$$E_0 \simeq \langle\psi_\beta|H|\psi_\beta\rangle|_{\beta=\beta_0}. \tag{13.6}$$

Nonostante la semplicità di fondo e nonostante il sapore arcaico che lo accompagna, il metodo variazionale è molto efficace in generale, e permette di risolvere problemi che difficilmente possono essere trattati con altri metodi noti. Si noti che la bontà dell'approssimazione dipende in modo critico dalla scelta delle funzioni di prova: se la classe di funzioni $\psi(q;\{\beta\})$ include (fortuitamente) in essa la corretta funzione d'onda dello stato fondamentale, il metodo è destinato a produrre il risultato

esatto. Normalmente questo non accade, ma risulta che con una classe abbastanza larga di funzioni di prova l'approssimazione è di solito molto buona.

La ragione per tale bontà può essere ricercata nel fatto che se l'approssimazione per la funzione d'onda (la qualità della quale dipenderà dalla scelta più o meno fortunata delle funzioni d'onda di prova) è dell'ordine di ϵ, allora l'approssimazione per l'energia è dell'ordine di $O(\epsilon^2)$. Infatti supponiamo che il minimo di $\langle\psi_\beta|H|\psi_\beta\rangle$ si realizzi per la funzione d'onda ψ_{min}

$$\psi_{min} = (\psi_0 + \epsilon\psi \;)/\sqrt{1+\epsilon^2}, \tag{13.7}$$

dove ψ_0 è la corretta funzione d'onda dello stato fondamentale; ψ una combinazione lineare (normalizzata) di ψ_n, $n \neq 0$, ortogonale al primo. La sostituzione di questa funzione d'onda in $\langle\psi_\beta|H|\psi_\beta\rangle$ dà

$$E|_{min} \simeq E_0 + O(\epsilon^2). \tag{13.8}$$

L'applicazione del metodo variazionale per i livelli eccitati richiede la seguente considerazione. Supponiamo che la funziona d'onda dello stato fondamentale ψ_0 sia nota. La variazione rispetto alla funzione di prova per trovare l'energia del primo livello eccitato, va fatta mantenendo l'ortogonalità

$$\langle\psi_\beta|\psi_0\rangle = 0. \tag{13.9}$$

Sotto questa condizione, il valor medio

$$\langle\psi_\beta|H|\psi_\beta\rangle, \tag{13.10}$$

calcolato al suo minimo rispetto alla variazione di $\{\beta\}$ è il valor approssimativo per E_1. Il metodo può essere generalizzato nel modo naturale a generici stati eccitati.

13.2. Lo stato fondamentale dell'Elio

Per illustrare il metodo, consideriamo l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di elio. L'atomo di elio è descritto dall'Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{13.11}$$

dove $\mathbf{r}_1$ e $\mathbf{r}_2$ sono le posizioni dei due elettroni. Il fattore 2 appare nei primi termini di Coulomb perché la carica del nucleo dell'elio è $+2|e|$.

Come funzione d'onda di prova prendiamo

$$\Psi_Z = \psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r}_2), \tag{13.12}$$

dove $\psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r}_1)$ è la funzione d'onda dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno, però con la carica $+Z|e|$ del nucleo. Z è il nostro parametro variazionale in questo caso. In altre parole $\psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r})$ è la soluzione di

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r})\, \psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r}) = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2}\, \psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r}), \tag{13.13}$$

o più esplicitamente

$$\psi^{(Z)}_{(1,0,0)}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi}}\, r_Z^{-3/2}\, e^{-r/r_Z}, \quad r_Z \equiv \frac{\hbar^2}{mZe^2}. \tag{13.14}$$

L'idea fisica che sta sotto questa scelta della funzione d'onda di prova è che uno degli elettroni si muove nel campo Coulombiano del nucleo (carica 2), schermato dalla carica negativa del secondo elettrone (e vice versa). In una prima approssimazione il campo "efficace" subito da ciascun elettrone può essere preso nella forma Coulombiana, ma con la carica efficace Z. Il valore ottimale di Z si troverà dal principio variazionale.

Il calcolo di $\langle\Psi_Z|H|\Psi_Z\rangle$ si semplifica sensibilmente se riscriviamo H come

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{(Z-2)e^2}{r_1} + \frac{(Z-2)e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \tag{13.15}$$

Infatti dalla definizione di Ψ_Z segue subito che i primi quattro termini di (13.15) contribuiscono al valor d'aspettazione la quantità

$$-2 \cdot \frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} = -\frac{me^4}{\hbar^2} \cdot Z^2. \tag{13.16}$$

Il contributo del quinto termine è anche facile da trovare. Infatti, esso si può scrivere come

$$(Z-2)e^2\langle\psi^{(Z)}_{(1,0,0)}|\frac{1}{r}|\psi^{(Z)}_{(1,0,0)}\rangle \tag{13.17}$$

visto che il potenziale dipende da una sola variabile. L'elemento di matrice da calcolare è (usando (13.14))

$$= 4r_Z^{-3}\int_0^\infty dr\, re^{-2r/r_Z} = r_Z^{-1} = \frac{mZe^2}{\hbar^2}, \tag{13.18}$$

perciò il quinto termine contribuisce

$$+\frac{me^4}{\hbar^2}\cdot Z(Z-2). \tag{13.19}$$

Il sesto termine dà lo stesso contributo.

L'ultimo termine da luogo a un integrale

$$\begin{aligned} & e^2\frac{1}{\pi^2}\,r_Z^{-6}\int d^3\mathbf{r}_1\,d^3\mathbf{r}_2\,\frac{e^{-2r_1/r_Z}\,e^{-2r_2/r_Z}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \\ = & \quad e^2\frac{1}{\pi^2}\,r_Z^{-6}\,(\int_{r_1>r_2}+\int_{r_2>r_1})=\frac{2e^2}{\pi^2}\,r_Z^{-6}\int_{r_1>r_2}d^3\mathbf{r}_1\,d^3\mathbf{r}_2\,\frac{e^{-2r_1/r_Z}\,e^{-2r_2/r_Z}}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} \end{aligned} \tag{13.20}$$

Ma per $r_1>r_2$ vale l'identità

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}=\frac{1}{r_1}(1+\frac{r_2^2}{r_1^2}-\frac{2r_2}{r^1}\cos\theta)^{-1/2}=\frac{1}{r_1}\sum_{\ell=0}^{\infty}P_\ell(\cos\theta)\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^\ell \tag{13.21}$$

(vedi Appendice Appendix E:). L'integrale su $d^3\mathbf{r}_2$ può essere calcolata introducendo le coordinate sferiche, $\theta_2=\theta$, ϕ_2 con l'asse azimutale nella direzione del vettore $\mathbf{r}_1$. Facendo uso dell'ortogonalità dei polinomi di Legendre,

$$\int d\theta\,\sin\theta\,P_\ell(\cos\theta)=2\delta_{\ell,0}, \tag{13.22}$$

le integrali angolari di $d^3\mathbf{r}_2$ danno

$$\int d\theta\,\sin\theta\,d\phi\,\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}=4\pi\frac{1}{r_1}. \tag{13.23}$$

A questo punto le integrali angolari della prima variabile $d^3\mathbf{r}_1$ danno semplicemente il fattore 4π; l'espressione (13.20) si riduce a

$$\begin{aligned} & 2e^2\frac{1}{\pi^2}\,r_Z^{-6}(4\pi)^2\int_0^\infty dr_1\,r_1^2\cdot\frac{1}{r_1}\,e^{-2r_1/r_Z}\int_0^{r_1}dr_2\,r_2^2\,e^{-2r_2/r_Z} \\ = & \quad 32e^2\,r_Z^{-6}(\frac{r_Z}{2})^5\int_0^\infty dx_1\,x_1\,e^{-x_1}\int_0^{x_1}dx_2\,x_2^2\,e^{-x_2}. \end{aligned} \tag{13.24}$$

Il doppio integrale da semplicemente 5/8: il contributo dell'ultimo termine è perciò

$$\frac{5Z}{8}\frac{me^4}{\hbar^2}. \tag{13.25}$$

Infine, raccolgliendo tutti i termini, troviamo

$$\langle\psi_Z|H|\psi_Z\rangle=\frac{me^4}{\hbar^2}(-Z^2+2Z(Z-2)+\frac{5}{8}Z)=\frac{me^4}{\hbar^2}(Z^2-\frac{27}{8}Z). \tag{13.26}$$

La minimizzazione rispetto a Z,

$$\frac{\partial}{\partial Z}\langle\psi_Z|H\psi_Z\rangle = \frac{me^4}{\hbar^2}(2Z - \frac{27}{8}) = 0, \tag{13.27}$$

determina il valore di Z:

$$Z = \frac{27}{16}, \tag{13.28}$$

e allo stesso tempo il valore di $\langle\psi_Z|H\psi_Z\rangle$ al suo minimo,

$$E_0 \simeq \langle\psi_Z|H\psi_Z\rangle|_{min} = -(\frac{27}{16})^2\frac{me^4}{\hbar^2} \simeq -2.848\,\frac{me^4}{\hbar^2}. \tag{13.29}$$

Questo valore è da paragonare con il valore esperimentale,

$$-2.904\,\frac{me^4}{\hbar^2}: \tag{13.30}$$

il nostro risutato è corretto entro un errore di circa 2%.

Osserviamo che abbiamo trovato un'approssimazione *maggiore* del valore esatto, in accordo con il principio variazionale. Il valore per Z, $Z = \frac{27}{16} < 2$ è perfettamente consistente con l'idea fisica di Z come una carica efficace.

Esercizio

Si vuole determinare l'energia dello stato fondamentale dell'atomo di idrogeno col metodo variazionale, con la funzione d'onda di prova,

$$\psi_\Omega = N\exp -\Omega r,$$

dove N è la costante di normalizzazione.

- Si determini N.

- Si calcoli il valor medio dell'Hamiltoniana,

  $$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r},$$

  nello stato ψ_Ω.

- Si determini l'energia dello stato fondamentale, minimizzando $\langle\psi_\Omega|H|\psi_\Omega\rangle$ ottenuto sopra e si paragoni il risultato con quello esatto.

Part IV

Ulteriori sviluppi

14. Particelle Identiche; Statistiche di Bose-Einstein e di Fermi-Dirac

14.1. Indistinguibilità delle particelle identiche e la statistica

In Meccanica Classica la traiettoria di una particella durante il moto è ben definita. Questo significa che ogni particella mantiene la sua individualità, anche in presenza di altre particelle dello stesso tipo, e di conseguenza, con identiche proprietà intrinseche (la massa, la carica elettrica, ecc.).

La situazione cambia completamente in Meccanica Quantistica. A causa del principio d'indeterminazione, il concetto di traiettoria nel senso classico perde senso: in presenza di più di una particella della stessa specie non sarà possibile seguire l'evoluzione di ciascuna particella. Vuol dire che in qualsiasi stato lo scambio di due particelle identiche risulta lo stesso stato quantistico.

Si osservi che anche in Meccanica Classica le particelle identiche *sono identiche*: non possono essere distinte per le loro proprietà, per la massa, per la carica, per il momento magnetico, ecc. Altrimenti, non sarebbero identiche. Soltanto la loro storia (i.e., la possibilità di seguire istante per istante lo loro evoluzione temporale) ci permette di numerare ciscuna particella e di dintinguerle una dalle altre.

In Meccanica Quantistica non è possibile fare lo stesso. Lo stato, per esempio, di due particelle dello stesso tipo, è descritto dalla funzione d'onda,

$$\psi(q_1, q_2), \tag{14.1}$$

dove le coordinate generalizzate della particella 1 contiene, a parte la posizione tridimensionale, anche la componente dello spin, $q \equiv \{\mathbf{r}, \sigma\}$, $\sigma = s, s-1, \ldots - s$. Lo scambio di due particelle non può cambiare lo stato, perciò

$$\psi(q_2, q_1) = e^{i\alpha}\, \psi(q_1, q_2). \tag{14.2}$$

La fase α non è arbitraria. La condizione generale è che un secondo scambio riporta

alla stessa funzione d'onda originale: se quest'ultima è ben definita si deve avere

$$e^{2i\alpha} = 1, \quad e^{i\alpha} = \pm 1. \tag{14.3}$$

Segue che la funzione d'onda di due particelle identiche o è simmetrica o è antisimmetrica per scambi delle due particelle.

Quali dei due segni scegliere nella (14.3)? *È un fatto empirico* che particelle con spin interi (chiamate *bosoni*) hanno funzione d'onda con il segno positivo nella (14.3), e quelle con spin semi-interi (chiamate *fermioni*) scelgono il segno negativo. n particelle identiche di spin interi (o semi-interi) sono descritte dalle funzioni d'onda, completamente simmetriche (vis., antisimmetriche) per scambi di due particelle. Queste proprietà sono chiamate *statistica di Bose-Einstein* nel caso dei bosoni, e *statistica di Fermi-Dirac* nel caso dei fermioni. In Natura, gli elettroni, i protoni e i neutroni, e tutti i nuclei atomici con il numero di massa dispari, sono fermioni; i pioni, i kappa, i fotoni, tutti i nuclei con il numero di massa pari, sono bosoni.

Per esempio, nel caso di due fermioni identici (due elettroni, due protoni, ecc.) la funzione d'onda del sistema è della forma

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(q_1, q_2) - \psi(q_2, q_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) - \psi(\mathbf{r}_2, \sigma_2; \mathbf{r}_1, \sigma_1)), \tag{14.4}$$

dove per esempio $\sigma_1 = 1$ ($\sigma_1 = 2$) significa la componente di spin up (down) della particella 1.

Osservazione

i) Sebbene la correlazione tra lo spin e la statistica fosse stata introdotta come legge empirica, e rimane tale nell'ambito della Meccanica Quantistica nonrelativistica, essa segue (correttamente) dal principio della relatività speciale e della positività dell'energia: è uno dei risultati teorici fondamentali della meccanica quantistica relativistica. Vedi Laudau and Lifshitz, Vol. 4 (Berestetskii, Lifshitz e Pitaevskii).

ii) Il fatto che *tutte* le particelle con spin semi-interi (o interi) obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac (o di Bose-Einstein), è consistente con la statistica di Fermi-Dirac per una particella di spin 1/2. Si consideri due nuclei identici, composti da un numero totale n dei protoni e neutroni (chiamati indistintamente nucleoni). Essi sono o bosoni (se n è pari) e fermioni (se n è dispari). Visto che lo scambio dei due nuclei equivale allo scambio simultaneo degli n nucleoni, si dovrà avere il segno $-$ se n è dispari (cioè per due fermioni), e $+$ se n è pari.

14.2. Stato di N bosoni identici debolmente accoppiati

Consideriamo ora un sistema di N bosoni identici, le interazioni tra le quali possono essere trascurate. Per $N = 2$, la funzione d'onda ha la forma

$$\psi(q_1, q_2) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{p_1}(q_1)\psi_{p_2}(q_2) + \psi_{p_1}(q_2)\psi_{p_2}(q_1)), & (p_1 \neq p_2), \\ \psi_{p_1}(q_1)\psi_{p_1}(q_2), & (p_1 = p_2), \end{cases} \tag{14.5}$$

dove p_i indica gli stati di una singola particella. Si noti che la probabilità che il sistema si trovi con $q_1 \simeq q_2$ è doppia rispetto a quello che si aspetterebbe in Meccanica Classica: in Meccanica Quantistica *i bosoni identici tendono a stare nello stesso punto spin-spaziale, o ad occupare lo stesso stato quantistico.*

Per N generico si ha una funzione d'onda completamente simmetrica

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \left(\frac{N_1! N_2! \ldots N_r!}{N!}\right)^{1/2} \sum \psi_{p_1}(q_1)\psi_{p_2}(q_2) \ldots \psi_{p_r}(q_N), \tag{14.6}$$

$N_1 + N_2 + \ldots + N_r = N$, e N_i indica il numero delle particelle nello stato p_i.

Tale struttura della funzione d'onda per bosoni identici ha delle conseguenze profonde nei fenomeni che coinvolgono sistemi macroscopici. Un esempio è il fenomeno di condensazione di Bose, nel quale il numero macroscopico di atomi identici occupano lo stesso stato quantistico, che si realizza a temperatura vicina allo zero assoluto di certi liquidi come l'elio (*superfluidità*)

14.3. Stato di N fermioni identici debolmente interagenti

La situazione è drasticamente diversa per i fermioni. Per $N = 2$, la funzione d'onda è

$$\psi(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{p_1}(q_1)\psi_{p_2}(q_2) - \psi_{p_1}(q_2)\psi_{p_1}(q_1)). \tag{14.7}$$

La generalizzazione a N generico è

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(q_1) & \psi_{p_1}(q_2) & \ldots & \psi_{p_1}(q_N) \\ \psi_{p_2}(q_1) & \psi_{p_2}(q_2) & \ldots & \psi_{p_2}(q_N) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \psi_{p_N}(q_1) & \psi_{p_N}(q_2) & \ldots & \psi_{p_N}(q_N) \end{vmatrix}, \tag{14.8}$$

(chiamata *determinante di Slater*) ed è completamente antisimmetrica. Lo scambio di una coppia qualsiasi (q_i, q_j) comporta il cambiamento del segno della funzione d'onda.

Di conseguenza, la funzione d'onda si annulla ogni volta che una coppia di coordinate coincidono;

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N) = 0, \quad q_i = q_j \tag{14.9}$$

o che due fermioni occupano lo stesso stato $p_i = p_j$. Queste proprietà sono note come *Principio di Esclusione di Pauli.*

Il principio di Pauli ha delle conseguenze profonde in tutti gli aspetti di fisica comtemporanea, dalla fisica delle particelle elementari e dei nuclei, fisica atomica (la stabilità della materia, la struttura periodica degli elementi, ecc.) e molecolare, fisica statistica e della materia, fino all'astrofisica (stella di neutroni, ecc.).

In generale, lo stato fondamentale di N fermioni liberi (gas di Fermi) è uno stato in cui N stati più bassi sono occupati (gas *degenere* di Fermi), tale stato si realizza a $T = 0$.

14.4. Interazioni di scambio

L'Hamiltoniana di un sistema nonrelativistico è indipendente dello spin, in assenza di campi elettromagnetici (vedi, per es., l'atomo di idrogeno). In questi casi la funzione d'onda si fattorizza come prodotto della parte orbitale e della parte di spin,

$$\psi(q_1, q_2, \ldots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2, \ldots)\, \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots), \tag{14.10}$$

ϕ risolve l'equazione di Schrödinger. In presenza di particelle identiche, tuttavia, Eq.(14.10) non è la corretta funzione d'onda. La corretta funzione d'onda è o simmetrica o antisimmetrica per scambi di particelle $q_1 \leftrightarrow q_2$. Per questa ragione i livelli d'energia degli stati presentano una peculiare dipendenza dallo spin, chiamato in generale *interazioni di scambio.*

Consideriamo per esempio un sistema di due bosoni identici di spin 0 (e.g., due pioni) che interagiscono tra di loro. Il problema si riduce ad un problema di una particella con coordinate $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ e con la massa ridotta. La funzione d'onda di spin essendo automaticamente simmetrica, la funzione d'onda orbitale deve essere simmetrica anche essa:

$$\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}), \tag{14.11}$$

i.e., solo gli stati di parità +1 sono ammessi.

La situazione è ancora più interessante nel caso di due fermioni di spin 1/2. Lo spin totale può essere o nello stato di tripletto $S = 1$ con la funzione d'onda di spin simmetrica

$$\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2, \quad \{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\}/\sqrt{2}; \quad \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2, \tag{14.12}$$

o nello stato di singoletto $S = 0$,

$$\{\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_2-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}_1\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}_2\}/\sqrt{2}. \tag{14.13}$$

La funzione d'onda orbitale corrispondente deve essere o antisimmetrica o simmetrica, rispettivamente. In generale, la funzione d'onda in questo caso è di forma

$$\phi^{(anti)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, \chi(S = 1), \tag{14.14}$$

dove ϕ^{anti} è antisimmetrica per $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$, $\chi(S = 1)$ è uno degli stati di tripletto, o della forma

$$\phi^{(simm)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\, \chi(S = 0), \tag{14.15}$$

o una combinazione lineare di questi quattro stati.

Esempio 1. Lo stato fondamentale dell'elio, ^4He

Nell'approssimazione ad elettroni indipendenti, lo stato fondamentale dell'atomo di elio è quello in cui i due elettroni stanno ambedue nella prima orbita di Bohr, $\psi_{1,0,0}$ (questo segue dall'equazione di Schrödinger nella suddetta approssimazione.) La parte orbitale della funzione d'onda è dunque simmetrica per scambio dei due elettroni, segue che la parte di spin deve essere antisimmetrica. I due elettroni sono nello stato di spin antiparallele, con $S_{tot} = 0$. L'atomo di elio nello stato di singoletto dispin è noto come *paraelio*; quello nello stato di spin tripletto come *ortoelio*.

Esempio 2. Gli elettroni sulla luna.

Discutiamo ora perché, nonostante la statistica di Fermi-Dirac, gli elettroni *sulla luna* possono essere praticamente trascurate nella considerazione di qualsiasi esperienza fatta sulla terra. Prendiamo in esame per semplicità il caso di un elettrone nel laboratorio e un elettrone sulla luna. Si noti prima di tutto che il fatto che le interazioni tra i due elettroni possono essere trascurate è necessario ma di per sé non è sufficiente. Tuttavia questo fatto fa sì che la funzione d'onda dei due elettroni sia della forma (14.4) nella quale possiamo approssimare

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2) \simeq \psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2), \tag{14.16}$$

dove $\psi_1(\mathbf{r},\sigma)$ è una funzione con supporto nella regione di $\mathbf{r}$ corrispondente all'interno del nostro laboratorio (o in ogni caso nelle zone limitrofe) per ambedue i componenti σ, mentre $\psi_2(\mathbf{r},\sigma)$ è una funzione con supporto sulla luna. La funzione d'onda del sistema è perciò della forma

$$\Psi \simeq \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(\mathbf{r}_1,\sigma_1)\cdot\psi_2(\mathbf{r}_2,\sigma_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1,\sigma_1)\cdot\psi_1(\mathbf{r}_2,\sigma_2)), \tag{14.17}$$

ma il secondo termine della parentesi è trascurabile poiché le funzioni hanno gli argomenti fuori del loro supporto. Avendo solo il primo termine, l'effetto del secondo elettrone è del tutto innoquo: in qualsiasi elemento di matrice del tipo

$$\langle\Psi|O_1|\Psi\rangle, \tag{14.18}$$

dove l'operatore O_1 si riferisce soltanto alla particella 1, esso da luogo a $\langle\psi_2|\psi_2\rangle = 1$. Infine, la normalizzazione "sbagliata" $\frac{1}{\sqrt{2}}$ non ha nessun effetto fisico, come è ben noto.

Si paragoni questa discussione con la situazione più generale nella quale l'effeto del secondo elettrone non è trascurabile (pur assumendo interazioni deboli e di conseguenza una forma fattorizzata della funzione d'onda). Come abbiamo studiato nel Capitolo 6. in tal caso la considerazione degli elementi di matrice del tipo (14.18) ci induce al concetto di *stati misti* ed a formulare la teoria in termini di *matrice densità*.

14.5. Campo elettromagnetico classico vs elettrone classico come particella

Gli elettroni sono stati "classicamente" concepiti come particelle, mentre i fotoni sono stati introdotti come "quanti" dell'energia del campo elettromagnetico, l'entità "classica" essendo un'onda macroscopica, appunto, l'onda elettromagnetica. In Meccanica Quantistica, ambedue le particelle godono della stessa doppia natura onda - corpuscolare, e a prescindere dal fatto che il fotone è sempre relativistico (avendo esso la massa di riposo nulla), essi sono delle particelle elementari essenzialmente simili. Si chiede allora qual'è la causa della detta differenza concettuale.

La questione non è affatto filosofica, e ha a che fare con la differenza della statistica, Bose-Einstein per il fotone e Fermi-Dirac per l'elettrone. Prendiamo in considerazione particelle identiche debolmente accoppiate, e paragoniamo l'eq.(14.5) e l'eq.(14.7).

Quando le due particelle occupano lo stesso stato quantistico, si ha la funzione d'onda,

$$\psi(q_1, q_2) = \sqrt{2}\psi_p(q_1)\psi_p(q_2) \tag{14.19}$$

per i bosoni, e

$$\psi(q_1, q_2) = 0 \tag{14.20}$$

per i fermioni (principio di Pauli). In altre parole *i bosoni identici tendono a occupare lo stesso stato mentre i fermioni lo evitano.* Di conseguenza in sistemi con un numero macroscopico di bosoni identici può accadere (a temperature sufficientemente basse) che gli stati importanti sono quelli in cui frazioni macroscopiche delle particelle sono nello stesso stato quantistico, che perciò sono descritti da *una funzione d'onda macroscopica.* Ne è un esempio il caso di superfluidità dell'elio liquido. Nel caso di fotoni, il fatto che l'equazione di Schrödinger (relativistica) sia quella libera (il fotone essendo neutro) e omogenea fa il resto: l'equazione di Maxwell (che descrive l'onda elettromagnetica "classica") è infatti anche l'equazione di Schrödinger relativistica per un fotone!

Per i fermioni, il principio di esclusione di Pauli proibisce a due o più particelle di occupare lo stesso stato, e per questo è naturale che l'elettrone è stato sempre considerato più simile ad una "particella" che ad un'onda. È piuttosto sorprendente perciò che nel fenomeno di *superconduttività* gli elettroni in certi metalli a temperature molto basse riescano ad condensare, formando uno stato legato - coppia di Cooper - che è un bosone. Lo stato di (coppie di) elettroni viene di conseguenza descritto da una "funzione d'onda" che obbedisce una sorta di equazione di Schrödinger - l'equazione di Landau e Ginzburg. Vedi e.g., Feynman Lectures, III, Cap. 21; Davydov, Quantum Mechanics; Landau-Lifshitz, Vol.9. Nelle superconduttività "ad alta temperatura", che si hanno luogo in certe sostanze ceramiche, la natura dell'entità che condensa non è ancora nota.

14.6. Metodo degli operatori di creazione e di distruzione

L'oscillatore armonico permette soluzione con un'altro formalismo molto elegante, che è la base del metodo di seconda quantizzazione. Invece dei soliti operatori hermitiani della posizione e dell'impulso introduciamo le combianzioni

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}\,p; \tag{14.21}$$

e il suo coniugato hermitiano

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}x - i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}\,p, \tag{14.22}$$

detti rispettivamente *operatore di distruzione* e *operatore di creazione.* L'inverso della trasformazione è

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger); \quad p = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a - a^\dagger). \tag{14.23}$$

Segue dal commutatore tra x e p che a, $a^\dagger$ soddisfano la regola di commutazione

$$[a, a^\dagger] = 1. \tag{14.24}$$

Si può verificare senza difficoltà che l'Hamiltoniana dell'oscillatore armonico è uguale a

$$H = \frac{\omega\hbar}{2}(aa^\dagger + a^\dagger a) = \omega\hbar(a^\dagger a + \frac{1}{2}), \tag{14.25}$$

dove è stato usato il commutatore (14.24). Usando i noti elementi di matrice degli operatori x e p si trova che gli unici elementi di matrice non nulli di a e $a^\dagger$ sono $(n = 0, 1, 2, \ldots)$:

$$\langle n-1|a|n\rangle = \sqrt{n}; \quad \langle n+1|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}. \tag{14.26}$$

O equivalentemente,

$$a|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle, \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle. \tag{14.27}$$

Segue allora che

$$a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle : \tag{14.28}$$

l'operatore $\mathcal{N} \equiv a^\dagger a$ è chiamato *operatore del numero di occupazione* o semplicemente come operatore del numero. Infine, l'Hamiltoniana e il suo autovalore sono ovviamente

$$H|n\rangle = \omega\hbar(\mathcal{N} + \frac{1}{2})|n\rangle = \omega\hbar(n + \frac{1}{2})|n\rangle, \tag{14.29}$$

risultato già trovato risolvendo l'equazione di Schrödinger.

La denominazione di operatori a e $a^\dagger$ come *operatore di distruzione* e *operatore di creazione* dovrebbe essere ovvia dalle relazioni date qui sopra. L'n-simo autostato di energia di oscillatore armonico $|n\rangle$ è interpretato - questo è il linguaggio del formalismo di seconda quantizzazione - come stato di n "fononi". Lo stato fondamentale è il

"vuoto" senza fononi (ma con l'energia $\omega\hbar/2$ di "punto zero"); l'operatore $a^\dagger$ crea un fonone, l'operatore a ne distrugge uno. L'operatore $\mathcal{N} \equiv a^\dagger a$ "conta" il numero dei fononi nello stato sul quale agisce. In questo sistema esiste un solo tipo di fonone con l'energia $\omega\hbar$. Qualsiasi elemento di matrice di tipo $\langle n|F(x,p)|m\rangle$ dove $F(x,p)$ è un polinomio di x e di p, può essere trovato con facilità dagli elementi di matrice di a e $a^\dagger$.

Infatti gli autovalori e gli autostati di H possono essere trovati in questo caso direttamente da (14.25)) e (14.24), senza mai parlare dei polimoni di Hermite, ecc., in modo assiomatico. Prima di tutto si deve assumere l'esistenza di uno stato di minima energia (lo stato fondamentale), $|0\rangle$. Per definizione tale stato (normalizzato) deve essere annichilato da a:

$$a|0\rangle = 0, \quad \langle 0|0\rangle = 1. \tag{14.30}$$

A partire da questo stato, possiamo definire successivamente gli stati di n fononi, definiti come

$$|n\rangle \equiv \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{14.31}$$

dove la costante davanti è introdotta di modo che

$$\langle n|n\rangle = 1. \tag{14.32}$$

Facendo uso del commutatore

$$[a, (a^\dagger)^n] = n(a^\dagger)^{n-1} \tag{14.33}$$

e della (14.30) ripetutamente, si può verificare la prima della (14.27), (la seconda della (14.27) è ovvia), la (14.28), e infine la (14.29), il che equivale alla soluzione del problema.

Esercizio:

Si verfichi la (14.32). Si verifichi che la funzione d'onda $\psi(x) \equiv \langle x|0\rangle$ coincide con la (5.89).

Sviluppi: stati coerenti

Un importante applicazione dell'uso del formalismo con operatori a e $a^\dagger$ riguarda i cosìdetti *stati coerenti*. Gli stati coerenti sono gli stati in cui il prodotto di indeterminazione di x e di p nella relazione di Heisenberg (vedi Sez. 4.7.) prende il minimo

valore possibile, $\hbar/2$: essi descrivono i "pacchetti d'onda" i più compatti possibili, e in un senso i più classici.

Gli stati coerenti possono essere convenientemente definiti come autostati dell'operatore di distruzione, a,

$$a|\beta\rangle = \beta|\beta\rangle, \tag{14.34}$$

dove β è un numero complesso. Per costruire lo stato $|\beta\rangle$, introduciamo un operatore unitario,

$$U(\beta) = e^{\beta a \;\; -\beta \;\; a}, \tag{14.35}$$

con β un numero complesso arbitrario. Allora

$$|\beta\rangle = U(\beta)|0\rangle, \tag{14.36}$$

dove $|0\rangle$ è lo stato fondamentale (14.30) nella base di numero di occupazione. Infatti, poiché

$$a\,U(\beta) = U(\beta)\,(a+\beta) \tag{14.37}$$

(**Esercizio:** verificatelo), la dimostrazione della (14.34) è immediata.

Un'identità molto utile per studiare gli stati coerenti è la formula di Baker-Campbell-Hausdorff-Weyl,

$$e^X\, e^Y = e^{X+Y+\frac{1}{2}[X,Y]} \tag{14.38}$$

che è valida se $[X,Y]$ è un c-numero (i.e., se esso commuta con tutti gli operatori). Per esempio,

$$U(\beta) = e^{-|\beta|^2/2} e^{\beta a} \;\; e^{-\beta \;\; a}. \tag{14.39}$$

Si ha dunque

$$|\beta\rangle = e^{-|\beta|^2/2} e^{\beta a} \;\; |0\rangle. \tag{14.40}$$

Sviluppando l'esponenziale, si ha

$$|\beta\rangle = \sum_n A_n|n\rangle, \quad A_n = e^{-|\beta|^2/2}\,\frac{\beta^n}{\sqrt{n!}}, \tag{14.41}$$

dove $|n\rangle$ è lo stato di n fononi. La probabilità di osservare n quanti nello stato coerente $|\beta\rangle$ allora è

$$P_n = e^{-|\beta|^2}\,\frac{|\beta|^{2n}}{n!} : \tag{14.42}$$

è una distribuzione Poissoniana, con il valor medio di numero di occupazione

$$\langle\beta|a^\dagger a|\beta\rangle = |\beta|^2. \tag{14.43}$$

Infine, non è difficile dimostrare che nello stato coerente

i) il prodotto di indeterminazione $\langle(\Delta x)^2\rangle \cdot \langle(\Delta p)^2\rangle$ prende il valore minimo possibile, $\hbar^2/4$;

ii) la funzione d'onda nella base x prende forma,

$$\psi(x) = \langle x|\beta\rangle = \mathcal{N} \exp[-\frac{(x-x_0)^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle} + i\frac{p_0 x}{\hbar}], \tag{14.44}$$

dove

$$x_0 = (\hbar/2m\omega)^{1/2}(\beta+\beta^*); \quad p_0 = i(m\hbar\omega/2)^{1/2}(\beta^*-\beta); \tag{14.45}$$

$$\langle(\Delta x)^2\rangle = \hbar/2m\omega. \tag{14.46}$$

(vedi, per es., Davydov, "Quantum Mechanics"). Gli stati coerenti hanno generalizzazioni interessanti chiamati stati "schiacciati" (*squeezed states*), recentemente studiati in connessione con ottica quantistica, in cui le indeterminazioni $\langle(\Delta x)^2\rangle$ e $\langle(\Delta p)^2\rangle$ sono variati, tenendo fisso (e il minimo possibile) il loro prodotto.

14.7. Dalla fisica di una particella alla fisica dei sistemi di molti gradi di libertà: Cristallo Unidimensionale

Come prototipo del modello dei cristalli (dei solidi) prendiamo in esame una catena di atomi in una dimensione, interagenti tra loro con una forza armonica. Il sistema è descritto dalla Lagrangiana classica

$$L = \sum_n [\frac{m}{2}\dot{x}_n^2 - \frac{\kappa}{2}(x_{n+1}-x_n)^2], \tag{14.47}$$

dove x_n indica lo spostamento della posizione dell'n-simo atomo dalla sua posizione di equilibrio, e per semplificare le cose poniamo la condizione periodica

$$x_N \equiv x_0; \quad x_{i+N} = x_i, \tag{14.48}$$

e supponiamo che n in (14.47) prende valori $n = 1, 2, \ldots, N$.

La (14.47) descrive N particelle accoppiate tra loro, e il fatto che il sistema possa essere risolto con esattezza potrebbe sembrare mirocoloso. Come è ben noto, la chiave della soluzione è la trasformata di Fourier (discreta) ,

$$x_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k A_k e^{ikna}, \quad A_k = A_{-k}^*, \tag{14.49}$$

dove la condizione sulle ampiezze complesse A_k riflette la realtà delle variabili x_n, l'impulso k prende valori

$$k = \frac{2\pi\ell}{Na}; \quad , \ell = \pm 1, \pm 2, \ldots \pm \frac{N-1}{2}, \frac{N}{2}. \tag{14.50}$$

$A_{N/2} = A_{-N/2}$ è reale. Inoltre, il termine $\ell = 0$ (che corrisponderebbe alla traslazione dell'intero sistema) è assente. Perciò il numero dei gradi di libertà associati a vari A_k è

$$2 \cdot \frac{N-1}{2} + 1 = N, \tag{14.51}$$

uguale al numero dei x_n indipendenti.

Come è facile verificare, ci sono delle identità,

$$\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} e^{ina(k-k\ )} = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N} e^{i2\pi(\ell-\ell\ )/N} = \delta_{\ell,\ell\ }; \tag{14.52}$$

$$\frac{1}{N}\sum_{k} e^{ik(n-n\ )a} = \delta_{n,n\ }, \tag{14.53}$$

che risulteranno molto utili. Usando queste indentità, infatti, si trovano

$$\sum_n (x_{n+1}-x_n)^2 = \sum_n \frac{1}{N}\sum_k \sum_{k\ } A_k A_{k\ }\, e^{ikna}(e^{ika}-1)e^{ik\ na}(e^{ik\ a}-1)$$

$$= \sum_k A_k A_{-k}(e^{ika}-1)(e^{-ika}-1) = 4\sum_k A_k A_{-k}\, \sin^2\frac{ka}{2}; \tag{14.54}$$

$$\sum_n \frac{m\dot{x}_n^2}{2} = \frac{m}{2}\sum_n \frac{1}{N}\sum_k \dot{A}_k \dot{A}_{k\ }\, e^{ikna} e^{ik\ na} = \frac{m}{2}\sum_k \dot{A}_k \dot{A}_{-k}. \tag{14.55}$$

Ma usando la condizione di realtà di x_n (14.49) si può scrivere (definendo $A_k = a_k + ib_k$, a_k, b_k reali per $\ell = 1, 2, \ldots (N-1)/2$)

$$A_k A_{-k} = A_k A_k^* = a_k^2 + b_k^2; \quad \dot{A}_k \dot{A}_k^* = \dot{a}_k^2 + \dot{b}_k^2; \quad k = 1, 2, \ldots (N-1)/2; \tag{14.56}$$

e

$$A_{N/2} A_{-N/2} = A_{N/2}^2. \tag{14.57}$$

Raccogliendo tutti i termini, troviamo che la Lagrangiana è uguale a

$$L = \sum_{\ell=1}^{(N-1)/2} [\frac{m}{2}\dot{a}_k^2 - \frac{m\omega_k^2}{2}a_k^2 + \frac{m}{2}\dot{b}_k^2 - \frac{m\omega_k^2}{2}b_k^2]$$

$$+ \frac{m}{2}\dot{A}_{N/2}^2 - \frac{m\omega_{(N/2)}^2}{2}A_{N/2}^2, \quad \omega_k^2 \equiv \frac{4\kappa}{m}\,\sin^2\frac{ka}{2}. \tag{14.58}$$

In altre parole, il sistema (14.47) è equivalente ad un insieme di N oscillatori armonici indipendenti! In termini di coordinate generalizzate $\{q_i\} = \{a_k, b_k, A_{N/2}\}$, e gli impulsi canonici corrispondenti, $\{p_i\}$, l'Hamiltoniana del sistema è semplicemente,

$$H = \sum_i [\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2}{2} q_i^2]. \tag{14.59}$$

La quantitizzazione del sistema procede esattamente come nel caso di un singolo oscillatore armonico: la descrizione degli autostati di energia è particolarmente semplice nel formalismo di seconda quantizzazione (con operatori di creazione e di distruzione, per ciascun modo), seguendo l'esempio di Sec. 14.6. Un generico stato di stato di eccitazione è dato dal ket

$$|\ldots, n_i, \ldots\rangle = \prod_i \frac{(a_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} |0, 0, \ldots\rangle \tag{14.60}$$

con energia,

$$E = \sum_i \omega_i \hbar (n_i + \frac{1}{2}). \tag{14.61}$$

A differenza col caso del singolo oscillatore, qui ci sono N tipi di fononi di energia $\omega_i \hbar, \quad i = 1, 2, \ldots N$. Si osservi che, corrispondente al passo reticolare (a) del sistema originale, c'è un limite superiore della frequenza (limite inferiore della lunghezza d'onda, a). Nel limite continuo, ($N \to \infty,\ a \to 0,\ Na = L$ con L fisso), il sistema si riduce al caso di una corda finita (con la condizione periodica, *cfr* Appendice 2): in tal caso non c'è nessun limite inferiore alla lunghezza d'onda.

Un'analogo trattamento è possibile per i cristalli tri-dimensionali. I fononi sono quanti di eccitazioni collettive (con energia $\omega_i \hbar$ ciascuno). La radiazione elettromagnetica libera (senza particelle cariche) è descritta in modo analogo, come un insieme di oscillatori armonici (Appendice 2 e Capitolo 3.), il fonone è chiamato *fotone* in questo caso.

Il fatto che molti sistemi di molti o infiniti gradi di libertà sono descritti nella prima approssimazione come un insieme di oscillatori indipendenti, è basale nel permetterci di analizzare questi sistemi complessi con la teoria delle perturbazioni, nell'ambito del formalismo di seconda quantizzazione (teoria dei campi quantistici).

15. Potenziale periodico e struttura di bande d'energia

Il comportamento in Meccanica Quantistica di una particella che si muove in un potenziale periodico

$$V(x) = V(x+a) \tag{15.1}$$

(vedi Fig. 2) differisce in modo essenziale da quello che ci si aspetta dalla meccanica classica. Come è stato anticipato già nell'introduzione, tale sistema può essere considerato come prototipo dei sistemi più interessanti (per es., elettroni nei solidi).

Supponiamo che l'energia della particella E sia tale che

$$0 < E \ll V_0, \tag{15.2}$$

dove 0 e V_0 sono rispettivamente il valore minimo e il valore massimo del potenziale. Supponiamo inoltre che nell'approssimazione in qui il potenziale è considerato infinitamente alto ($V_0 \simeq \infty$) i livelli di energia e le funzione d'onda di una singola (n-sima) buca siano dati da

$$E_1^{(0)}, E_2^{(0)}, \ldots, E_i^{(0)}, \ldots; \quad \psi_1(x;n), \psi_2(x;n), \ldots \psi_i(x;n), \ldots. \tag{15.3}$$

I livelli di energia in altre buche sono identici a questi, mentre le funzioni d'onda dell'm-sima buca sarà data da $\psi_i(x-(m-n)a;n)$. In altre parole, nell'approssimazione in qui l'effetto tunnel è trascurato ogni livello è infinitamente degenere (con funzioni d'onda $\{\psi_i(x;n)\}$, $n = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots$ che rappresentano la particella varie buche). In seguito concentreremo la nostra attenzione ad un determinato livello (per es., i-simo), e lasceremo implicito l'indice i. Un'identica considerazione è valida per tutti i livelli.

Dovuto all'effetto tunnel, sappiamo che i stati $\{\psi(x;n)\}$ non rappresentano gli autostati esatti dell'Hamiltoniana

$$H = \frac{p^2}{2m} + V. \tag{15.4}$$

Tuttavia, considerando gli effetti dovuti alla penetrazione di barriera come perturbazione, possiamo scrivere

$$H\psi(x;n) \simeq E^{(0)}\psi(x;n) - \epsilon\,[\psi(x;n+1) + \psi(x;n-1)], \tag{15.5}$$

$$n = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2, \ldots \tag{15.6}$$

dove ϵ corrisponde all'ampiezza di probabilità di tunnelling tra l'n-sima buca e le due buche adiacenti.

La diagonalizzazione dell'Hamiltoniana, date il numero infinito di equazioni accoppiate, (15.6), appare un problema formidabile. In verità, essa si compie senza difficoltà con la trasformata di Fourier rispetto a n,

$$\tilde{\psi}_k(x) \equiv \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{ikan}\psi(x;n), \tag{15.7}$$

dove k è un parametro reale ($k\hbar = p$ è una sorta di impulso coniugato a n). Essendo il coniugato di Fourier di una variabile discreta n, ka è un parametro angolare: $k \in [-\pi/a, \pi/a]$.

Infatti, moltiplicando con e^{ikan} e sommando su n in ambedue i membri di (15.6), e usando $\psi(x; n \pm 1) = \psi(x \mp a; n)$, troviamo che le combinazioni lineari in (15.7) *sono* infatti autostati dell'energia:

$$H\tilde{\psi}_k(x) = [E^{(0)} - 2\epsilon\cos(ka)]\,\tilde{\psi}_k(x). \tag{15.8}$$

In altre parole, invece di un singolo livello $E^{(0)}$ infinitamente degenere, abbiamo trovato una spettro continuo compreso in $[E^{(0)} - 2\epsilon, E^{(0)} + 2\epsilon]$ (*banda di energia*), parametrizzato dall'*impulso* $p = k\hbar$. Ad ogni valore di energia nella banda sono associati solo due stati distinti, con $k = \pm|k|$. Gli autostati di energia (15.7) non sono localizzati a una delle buche; sono estesi a tutto lo spazio $-\infty < x < \infty$.

(Osserviamo a questo proposito il seguente fatto. Le autofunzioni vere differiscono in modo essenziale da quelle "non perturbate", (15.3), anche quando i termini di "perturbazioni" $\propto \epsilon$ sono infinitesimi. La ragione di tale fenomeno sta nella *degenerazione* degli stati nonperturbati. Vedi Capitolo 11.)

Le autofunzioni (15.7) non sono autostati dell'operatore d'impulso $-i\hbar(d/dx)$, tanto è vero che l'invarianza per traslazioni $x \to x + \Delta x$ è violata dal potenziale. D'altra parte, l'invarianza per traslazioni discrete generate da $x \to x \pm a$ (che è una simmetria dell'Hamiltoniana) fà sì che le autofunzioni soddisfano

$$\tilde{\psi}_k(x \pm a) = e^{\pm ika}\tilde{\psi}_k(x), \tag{15.9}$$

(dove abbiamo usato la relazione $\psi(x+a;n) = \psi(x;n-1)$, *ecc.*), proprietà condivisa da un'onda piana usuale. Questo aspetto si illustra meglio ancora se si considerasse i casi di piccoli impulsi, $ka \ll 1$. La relazione energia-impulso in questi casi si riduce a

$$E = E^{(0)} - 2\epsilon\cos(ka)) \simeq E^{(0)} - 2\epsilon + \epsilon k^2a^2. \tag{15.10}$$

A parte una costante, questa è la relazione standard tra l'energia e l'impulso di una particella libera con la massa,

$$m_{eff} = \frac{\hbar^2}{2\epsilon a^2}. \tag{15.11}$$

Naturalmente si tratta di una massa efficace, dipendente da dettagli del potenziale e dalla banda considerata; essa non ha niente a che fare con la massa vera della particella m. Nonostante ciò, resta il fatto che la particella "propaga" liberamente attraverso le barriere di potenziale.

Ricapiltolando, gli autovalori dell'energia sono le bande di energia, attorno a ciascuno di $E_1^{(0)}, E_2^{(0)}, \ldots, E_i^{(0)}, \ldots$. Le autofunzioni descrivono una sorta di onda piana, con l'impulso limitato a $p \in [-\hbar\pi/a, \hbar\pi/a]$, e collegato al valore di energia tramite una relazione del tipo (15.8). Questo, dunque, è il meccanismo con cui l'elettrone nei cristalli si muove liberamente (*conduzione elettrica dei metalli*), sebbene subisse diffusione da tutti gli atomi che formano il reticolo cristallino.

In tutto ciò, è fondamentale il fatto che l'effetto tunnel descrive una penetrazione di particella a livello di *ampiezza* o di funzione d'onda (vedi (15.6)), e non a livello di probablilità. In questo senso, la conduttività elettrica dei metalli è uno dei fenomeni che meglio illustrano le caratteristiche della Meccanica Quantistica.

16. Atomi

16.1. Considerazioni generali

Nell'approssimazione non-relativistica, l'atomo è un sistema composto da un gruppo di elettroni sottoposti al campo Coulombiano del nucleo e interagenti l'uno con l'altro con il potenziale Coulombiano repulsiva,

$$+\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{16.1}$$

Visto che la massa del nucleo atomico è molto grande rispetto a quella dell'elettrone, possiamo prendere il sistema di riferimento in cui il nucleo è fermo. L'Hamiltoniana è indipendente dallo spin in questa approssimazione.

Ovviamente in questa situazione il momento angolare orbitale totale L, nonché lo spin totale S sono conservati. Inoltre la parità è conservata. Il livello con i valori

definiti di $(S,\, L)$ è
$$(2L+1)(2S+1) \tag{16.2}$$
volte degenere: tale degenerazione corrisponde alle varie direzioni dello spin totale e del momento angolare totale.

Quando le correzioni relativistiche sono tenute in considerazione, soltanto il momento angolare totale
$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \tag{16.3}$$
è conservato. Tuattavia, poiché gli effeti relativistici sono di solito piccoli, essi possono essere trattati come perturbazioni. Così, sebbene la degenerazione (16.2) sia eliminata, e L_z e S_z non siano più buoni numeri quantici, lo stato di un atomo è ancora caratterizzato da L e S, insieme a (J, J_z). Lo splitting di un livello in diversi sottolivelli vicini, correspondenti a diversi valori di J, è chiamato *struttura fine* della linea spettrale.

I livelli atomici sono indicati con simboli del tipo,
$$^2P_{1/2},\ ^2D_{3/2},\ \ldots, \tag{16.4}$$
dove l'apice indica la molteplicità di stati di spin, $2S+1$, la lettera maiuscola lo stato del momento angolare orbitale, L, (P per $L=1$, D per $L=2$, ecc.) e infine, il pedice indica il valore del momento angolare totale, J. Ricordiamo la nomenclatura solitamente adottata per indicare il momento angolare orbitale,
$$\begin{array}{cccccccc} L & 0, & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6, & \ldots \\ Nome & S & P & D & F & G & H & I & \ldots \end{array} \tag{16.5}$$

16.2. Approssimazione ad elettroni indipendenti

Come primo approccio ai sistemi atomici, consideriamo l'approssimazione ad elettroni indipendenti, trascurando le interazioni tra gli elettroni. L'Hamiltoniana si semplifica in questo caso:
$$H = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \tag{16.6}$$
e l'equazione di Schrödinger può essere risolta con una semplice separazione delle variabili. Gli autosati sono
$$\psi_{n_1,n_2\ldots} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{antisim} (-)^P \psi_{n_1,\ell_1,m_1;s_{z1}}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2,\ell_2,m_2;s_{z2}}(\mathbf{r}_2)\ldots\psi_{n_s,\ell_s,m_s;s_{zs}}(\mathbf{r}_s) : \tag{16.7}$$

i.e., prodotti delle funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno (a parte la sostituzione $e \to Ze$ della carica del nucleo), totalmente antisimmetrica rispetto agli scambi tra gli elettroni. Segue che i livelli energetici sono dati da

$$E_{n_1,n_2\ldots} = -\frac{m\,Z^2 e^4}{2\,\hbar^2} \sum_{i=1}^{s} \frac{1}{n_i^2}. \tag{16.8}$$

Nello stato normale (fondamentale) gli elettroni occupano successivamente i livelli energetici più bassi, di modo da minimizzare l'energia totale.

Nel caso dell'elio ($Z = 2$), lo stato fondamentale è ovviamente quello in cui i due elettroni si trovano nell'orbita fondamentale di Bohr, con gli spin antiparalleli ($S_{tot} = 0$). La funzione d'onda è

$$\psi_{fond} = \psi_{100}(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_{100}(\mathbf{r}_2) \frac{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}, \tag{16.9}$$

con l'energia,

$$E = -2\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2} = -4\frac{me^4}{\hbar^2}, \tag{16.10}$$

da paragonare con il valore sperimentale, $-2.904\,\frac{me^4}{\hbar^2}$. Questa discrepanza è comprensibile qualitativamente perché le interazioni tra gli elettroni tendono a schermare ed a diminuire la carica effettiva del nucleo: l'energia di legame in effetti deve essere più piccola di quanto non predica l'approssimazione ad elettroni indipendenti, (16.10). Di tale effetto si può tenere conto in un approccio variazionale, come abbiamo già visto in **??**.

Nello stato fondamentale del Litio ($Z = 3$), due degli elettroni stanno nell'orbita più bassa di Bohr, $(n, \ell, m) = (1, 0, 0)$, con gli spin antiparalleli, $S_{12} = 0$, mentre il terzo elettrone è nell'orbita con $n = 2$, che è otto volte degenere in questa approssimazione, con numeri quantici spaziali $(n, \ell, m) = (2, 0, 0), (2, 1, \pm 1), (2, 1, 0)$ e con spin up o down. Siccome i primi due elettroni formano complessivamente il momento angolare orbitale e spin $L = 0,\ S = 0$, lo stato di momento angolare del Litio è determinato da quello dell'elettrone "esterno":

$$(\ell, m) = (0, 0), \quad (1, \pm 1) \quad \text{o} \quad (1, 0) \tag{16.11}$$

e con spin

$$S = \frac{1}{2}; \quad S_z = \frac{1}{2} \quad \text{o} \quad S_z = -\frac{1}{2}. \tag{16.12}$$

La funzione d'onda è data da (per lo stato di spin up, e l'orbitale $|\ell, m\rangle$)):

$$\begin{aligned}
\Psi &= \sum_{scambi} (-)^P \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\cdot\psi_{2\ell m}(\mathbf{r}_3)\{|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\}/\sqrt{2}. \\
&= [\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\cdot\psi_{2\ell m}(\mathbf{r}_3)\{|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\} \\
&- \psi_{100}(\mathbf{r}_1)\cdot\psi_{100}(\mathbf{r}_3)\cdot\psi_{2\ell m}(\mathbf{r}_2)\{|\uparrow\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\uparrow\rangle\} \\
&- \psi_{100}(\mathbf{r}_3)\cdot\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\cdot\psi_{2\ell m}(\mathbf{r}_1)\{|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle - |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle\}]/\sqrt{6}. \qquad (16.13)
\end{aligned}$$

Esercizio: costruire la funzione d'onda che è autostato di (J, J_z) con autovalore $J = \frac{3}{2}$, $J_z = \frac{1}{2}$.

L'energia di ionizzazione (l'energia richiesta per liberare l'elettrone di valenza) corrispondente alla funzione d'onda (16.13) è

$$E = \frac{mZ^2e^4}{8\hbar^2} = \frac{9me^4}{8\hbar^2} = \frac{9}{4}(-E^H) \simeq 30.6 \text{ eV}, \qquad (16.14)$$

parecchio più grande rispetto al valore sperimentale di 5.4 eV, dimostrando la scarsa bontà dell'approssimazione ad elettroni indipendenti: le interazioni tra gli elettroni sono fondamentali. Anche la quadrupla degenerazione dello stato fondamentale (in (ℓ, m)) trovata sopra è dovuta all'approssimazione: in realtà, lo stato fondamentale di Li è singolo, a parte la doppia degenerazione dovuta allo spin (vedi sotto).

16.3. Campo efficace a simmetria centrale e configurazione elettronica

Tenendo conto delle interazioni tra gli elettroni, non è possibile calcolare i livelli energetici esattamente. È possibile, tuttavia, introdurre, con buona approssimazione, il concetto di stato di ciascun elettrone in un campo efficace $U_{eff}(r)$ a simmetria centrale che rappresenta le interazioni con il nucleo e con tutti gli altri elettroni dell'atomo. $U_{eff}(r)$ sarà diverso per ogni strato; esso deve essere determinato per tutti gli elettroni contemporaneamente (campo autocompatibile). Qui ci limiteremo ad una discussione qualitativa.

Tale concetto ci permette di caratterizzare lo stato di ogni elettrone in termini di numeri quantici n (il numero quantico principale); ℓ (il momento angolare orbitale); e m (il numero quantico azimutale), con $n = \ell, \ell+1, \ell+2, \ldots$.

A differenza del caso dell'atomo di idrogeno, in generale, i livelli con n uguale ma con ℓ diverso non saranno degeneri (tale degenerazione è specifica al caso Coulombiano). Fisicamente ci si aspetta un comportamento del tipo,

$$U_{eff}(r) \sim -e^2/r \quad r \to \infty; \tag{16.15}$$

$$U_{eff}(r) \sim -Ze^2/r \quad r \to 0; \tag{16.16}$$

per un atomo neutro con il numero atomico Z (= la carica elettrica del nucleo). Gli stati con diversi valori di ℓ avranno la funzione d'onda più o meno estesa (in r), di conseguenza, l'energia dipenderà da ℓ e da n nel seguente modo:

$$E_{n,\ell} \nearrow, \quad \text{per } \ell \nearrow, \ n \, \text{fisso} \ ; \tag{16.17}$$

$$E_{n,\ell} \nearrow, \quad \text{per } n \nearrow, \ \ell \, \text{fisso} \ . \tag{16.18}$$

Tenendo conto dello spin, infine, lo stato di ciascun elettrone è caratterizzato da numeri quantici

$$(n, \ell, m, s_z). \tag{16.19}$$

Convenzionalmente questi dati sono rappresentati da un simbolo come

$$3p^2 \ (i.e., 2 \text{ elettroni in } n = 3, \ell = 1), \quad 5d \ (i.e., 1 \text{ elettrone in } \ n = 5, \ell = 2), \tag{16.20}$$

ecc. A causa del principio di Pauli, solo un elettrone può occupare un particolare stato, di conseguenza, in una data coppia di numeri quantici (n, ℓ) chiamata *strato*, possono stare fino a $2(2\ell+1)$ elettroni (questi elettroni sono detti *equivalenti*). Quando uno strato è pieno, un ulteriore elettrone dovrà trovare il suo posto in uno strato più alto. L'insieme di queste date per tutti gli elettroni presenti nell'atomo è chiamato *configurazione elettronica.* La descrizione di un atomo è completata, indicando sia la configurazione elettronica che il simbolo come (16.4) per indicare i numeri quantici globali. Alcuni esempi: lo stato fondamentale dell'elio ^2He è:

$$1s^2 \ {}^1S_0; \tag{16.21}$$

mentre quello del sodio ^{11}Na è:

$$1s^2 \, 2s^2 \, 2p^6 \, 3s \ {}^2S_{1/2}. \tag{16.22}$$

La terminologia usata per indicare le varie orbite (n) è la seguente:

$$\begin{array}{cccccccc} n & 1, & 2, & 3, & 4, & 5, & 6, & 7, & \dots \\ Nome & K & L & M & N & O & P & Q & \dots \end{array} \tag{16.23}$$

Normalmente, nello stato fondamentale di un atomo gli elettroni occupano tutti gli stati, riempiendo in ordine ascendente di energia, i vari strati. In generale, perciò, solo lo strato più alto ha qualche posto vacante. Il valore di energia dei vari strati non corrisponde a quello dell'atomo di idrogeno, $U_{eff}(r)$ essendo diverso dal potenziale Coulombiano. L'ordine empirico dell'energia è il seguente (in ordine ascendente):

$$1s,\,(2s,\,2p),\,(3s,\,3p),\,(4s,\,3d,\,4p),\,(5s,\,4d,\,5p),\,(6s,\,4f,\,5d,\,6p)\ldots. \tag{16.24}$$

dove i livelli relativamente vicini sono raggruppati nelle parentesi. La configurazione elettronica di vari elementi è data nella tabella in Appendice. Riempiendo i livelli con numero $Z = 1, 2, 3, \ldots$ elettroni a partire dal livello più basso, si ottiene il *sistema periodico degli elementi* (Mendeleev).

Lo strato completamente occupato (closed shell) ha $L = 0$ e $S = 0$ e perciò $J = 0$, e gli elettroni in tale strato sono fortemente legati. Le proprietà chimiche di un atomo sono principalmente determinate dagli elettroni debolmente legati, i.e., dagli elettroni che stanno nello strato più alto e parzialmente occupato, chiamati *elettroni di valenza.*

In particolare, gli elementi con lo strato più alto completamente occupato, sono chimicamente inerti, ad es., ^2He, ^{10}Ne, ^{18}Ar, ^{36}Kr, ^{56}Xe, ... (*gas rari*).

Gli elementi con un elettrone di valenza, oltre agli strati riempiti (elementi chiamati *alkali*), ^3Li, ^{11}Na, ^{19}K, hanno delle proprietà chimiche simili tra di loro.

Lo stato di elettroni in una data configurazione è descritto dalla funzione d'onda

$$\psi = \Phi_{n_i,\ell_i,m_i}(\{\mathbf{r}_i\}) \cdot \xi(s_1, s_2, \ldots), \tag{16.25}$$

dove ξ è la funzione d'onda di spin. Nel caso di uno strato chiuso, la funzione d'onda è data dal determinante di Slater; essa descrive lo stato di $S = 0$; $L = 0$. (Vedi Esercizio 1.) Nel caso di uno strato parzialmente chiuso, ci sono varie possibilità per (S, L). La regola empirica (*regola di Hund*) afferma che lo stato con il maggiore valore possibile di S ha l'energia più bassa, per cui l'atomo si troverà in tale stato nello stato fondamentale.

Un metodo conveniente per construire tutti i possibili stati (L, S) per una determinata configurazione elettronica, è il metodo delle Tabelle di Young. (Vedi Appendice)

Esercizio 1. È facile dimostrare che lo strato chiuso ha $L = 0$ e $S = 0$. Prendiamo per esempio uno strato, n arbitrario e $\ell = 1$, occupato da 6 elettroni. I sei stati per singoli elettroni sono $p_1 = |m = 1, \uparrow\rangle$, $p_2 = |m = 1, \downarrow\rangle$, $p_3 = |m = 0, \uparrow\rangle$, $p_4 = |m = 0, \downarrow\rangle$,

$p_5 = |m=-1,\uparrow\rangle$, $p_6 = |m=-1,\downarrow\rangle$. La funzione d'onda è data dal determinante di Slater ($q_i \equiv \mathbf{r}_i$):

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_6) = \frac{1}{\sqrt{6!}} \det \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(q_1) & \psi_{p_1}(q_2) & \ldots & \psi_{p_1}(q_6) \\ \psi_{p_2}(q_1) & \psi_{p_2}(q_2) & \ldots & \psi_{p_2}(q_6) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \psi_{p_6}(q_1) & \psi_{p_6}(q_2) & \ldots & \psi_{p_6}(q_6) \end{vmatrix}, \tag{16.26}$$

Consideriamo l'operatore $S_+ = \sum_{i=1}^{6} s_{i+}$, e $S_- = \sum_{i=1}^{6} s_{i-}$, dove $s_{1+}\psi_{m,\downarrow}(q_1) = \psi_{m,\uparrow}(q_1)$; $s_{1+}\psi_{m,\uparrow}(q_1) = 0$, ecc. Chiaramente

$$S_+\psi = 0; \quad S_-\psi = 0, \tag{16.27}$$

perciò $S = 0$. Analogamente $L_+\psi = L_-\psi = 0$, che implica $L = 0$. La stessa dimostrazione è valida per uno strato chiuso con qualsiasi (n, ℓ).

Esercizio 2. Trovare tutti i possibili stati (L, S) di tre elettroni equivalenti nell'orbita $(n, 1)$. (Vedi Landau-Lifshitz, §67.)

Esercizio 3. Che elemento è rappresentato da

$$1s^2\, 2s^2\, 2p^6\, 3s^2\, 3p^6\, 3d^6\, 4s^2 \quad ? \tag{16.28}$$

Esercizio 4. Un elettrone si avvicina ad un atomo di idrogeno nello stato fondamentale. Calcolare il potenziale efficace $U_{eff}(r)$ subito dall'elettrone "esterno". Si calcoli anche $U_{eff}(r)$ nel caso in cui l'atomo di idrogeno è sostituito dallo ione di He (con la carica $+2|e|$ del nucleo).

Risposta:

Siano $\mathbf{R}$ e $\mathbf{r}$ le posizioni dell'elettrone esterno e dell'elettrone dell'atomo, rispettivamente (col nucleo all'origine). $U_{eff}(r)$ può essere calcolato con la formula

$$U_{eff}(\mathbf{R}) = -\frac{e^2}{R} + e^2 \int d^3r \, \frac{|\psi_{100}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \tag{16.29}$$

dove $\psi_{100}(\mathbf{r})$ è la funzione d'onda della prima orbita di Bohr,

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} 2\, r_B^{-3/2}\, e^{-r/r_B}. \tag{16.30}$$

Per calcolare l'integrale su d^3r, conviene usare lo sviluppo

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \begin{cases} (1/R) \sum_{\ell=o}^{\infty} (r/R)^\ell P_\ell(\cos\theta), & \text{se } R > r \\ (1/r) \sum_{\ell=o}^{\infty} (R/r)^\ell P_\ell(\cos\theta), & \text{se } r > R, \end{cases} \tag{16.31}$$

dove $\mathbf{r}\cdot\mathbf{R} = rR\cos\theta$. Poiché $|\psi_{100}(\mathbf{r})|^2$ dipende solo dal modulo r l'integrale angolare dà

$$\int_0^\pi d\theta\,\sin\theta\,P_\ell(\cos\theta) = 2\delta_{\ell,o}, \tag{16.32}$$

perciò

$$\begin{aligned}\int d^3r\,\frac{|\psi_{100}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|} &= \frac{4\pi}{R}\int_0^R dr\,r^2\,|\psi_{100}|^2 + 4\pi\int_r^\infty dr\,r\,|\psi_{100}|^2\\ &= \frac{1}{R} - (\frac{1}{R}+\frac{1}{r_B})\,e^{-2r/r_B}.\end{aligned} \tag{16.33}$$

Si trova dunque

$$U_{eff}(\mathbf{R}) = -e^2(\frac{1}{R}+\frac{1}{r_B})\,e^{-2R/r_B}. \tag{16.34}$$

I comportamenti a $R\to\infty$ ($U_{eff}(\mathbf{R})$ tende a zero esponenzialmente) ed a $R\to 0$ ($U_{eff}(\mathbf{R})$ tende al potenziale Coulombiano) sono esattamente quello che ci si aspetta dal potenziale Coulombiano schermato, con la carica totale nulla.

Nel caso dello ione di elio (con la carica totale $+e$), si deve sostituire $r_B \to r_B = \hbar^2/2me^2$; e $\frac{e^2}{R}\to 2\frac{e^2}{R}$ sopra: si ottiene allora

$$U_{eff}(\mathbf{R}) = -\frac{e^2}{R} - e^2\,(\frac{1}{R}+\frac{1}{r'_B})\,e^{-2R/r_B}, \qquad (r'_B = \frac{r_B}{2}). \tag{16.35}$$

Esercizio 5. Un modello semi-quantitativo di V_{eff} per l'elettrone di valenza di Li potrebbe essere

$$\begin{aligned}V_{eff}(r) &= -\frac{3e^2}{r} + 2\cdot e^2\int d^3r\,\frac{|\psi_{100}^{(Z=3)}(\mathbf{r}\,)|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}\,|},\\ &= -\frac{e^2}{r} - \frac{2e^2}{r}e^{-6r/r_B} - \frac{6e^2}{r_B}e^{-6r/r_B}.\end{aligned} \tag{16.36}$$

Questo potenziale è più profondo verso $r\to 0$ rispetto al potenziale Coulombiano: la quadrupla degenerazione orbitale dell'elettrone di valenza (16.11) è perciò eliminata, e concludiamo che lo stato fondamentale del Li è singolo (a parte la doppia degenerazione dovuta allo spin):

$$1s^2\,2s^1\;\;{}^2S_{1/2}. \tag{16.37}$$

Se prendiamo il primo termine della (16.36) come termine non perturbato e il resto come perturbazioni, al primo ordine della teoria delle perturbazioni troviamo:

$$E \simeq (\frac{1}{4}+\frac{883}{16807})\frac{me^4}{2\hbar^2} = 4.11\ \text{eV}, \tag{16.38}$$

per l'energia di ionizzazione, da paragonare con il risultato dell'approssimazione ad elettroni indipendenti, 30.6 eV. La stima (16.38) è sostanzialmente migliore (il valore sperimentale è 5.4 eV).

Il potenziale efficace come (16.29) o (16.36), è una prima approssimazione al potenziale autocompatibile di Hartree. In tale approccio, la funzione d'onda dell'i-simo elettrone soddisfa alle equazioni di Schrödinger accoppiate,

$$[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + V_{eff}(r_i)\,]\,\psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i), \tag{16.39}$$

$$V_{eff}(r_i) = \sum_{j\neq i} \int d^3r_j\, \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2. \tag{16.40}$$

16.4. Interazioni spin-orbita e struttura fine

La prima deviazione dalla simmetria centrale è dovuta all'effetto relativistico, le interazioni spin-orbita:

$$V_{s\ell} = \sum_k \alpha_k(r_k)\mathbf{L}_k \cdot \mathbf{s}_k, \qquad \alpha_k(r_k) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r_k}\frac{d}{dr_k}U_{eff}(r_k), \tag{16.41}$$

dove la somma è su tutti gli elettroni presenti (vedi Landau-Lifshitz, Vol. 4, §33.) Mediando (16.42) su funzioni d'onda radiale con L e S fissi, si trova un operatore che dipende soltanto dal momento angolare totale e spin totale dell'atomo:

$$V_{SL} = A\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}, \tag{16.42}$$

tale che l'Hamiltoniana totale è

$$H = H^{(0)} + A\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}, \tag{16.43}$$

$$H^{(0)} = \frac{1}{2m}\sum_i \mathbf{p}_i^2 + U, \tag{16.44}$$

dove U rappresenta le interazioni effettive tra elettroni e tra gli elettroni e il nucleo, a simmetria centrale. A è una costante che caratterizza il particolare gruppo di stati, (16.2). Si può determinare il segno di A se esiste solo uno strato parzialmente occupato: per un atomo in cui lo strato esterno è occupato meno di metà, $A > 0$; altrimenti, $A < 0$ (vedi Landau-Lifshitz, vol 3., §79)

Dall'identità,

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \frac{1}{2}(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)), \tag{16.45}$$

segue che gli autostati dell'energia hanno valori J definiti, e lo splitting (struttura fine) tra gli stati (16.2) dovuto all'interazione spin-orbita, (16.42), è dato da

$$\Delta E = E_J - E_{J-1} = AJ, \tag{16.46}$$

(*regola di Landé*).

16.5. Campo magnetico esterno e Effetto Zeeman

Un atomo in un campo magnetico esterno uniforme $\mathbf{H}$ è descritto dall'Hamiltoniana,

$$H = \frac{1}{2m}\sum_i [\,\mathbf{p}_i + \frac{|e|}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r_i})\,]^2 + U + \frac{|e|\hbar}{mc}\mathbf{H}\cdot\mathbf{S}, \tag{16.47}$$

dove U rappresenta le interazioni tra elettroni e elettroni e il nucleo, l'ultimo termine le interazioni tra il momento magnetico degli elettroni ed il campo magnetico, $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$, Il potenziale vettoriale può essere preso come

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{H}\times\mathbf{r}: \tag{16.48}$$

sostituendolo nell'Hamiltoniana, si trova (facendo uso del fatto che $\mathbf{p}$ e $\mathbf{A}$ commutano),

$$H = H^{(0)} + \frac{e}{2mc}\mathbf{H}\cdot\mathbf{L} + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_i [\mathbf{H}\times\mathbf{r}_i]^2 + \frac{e\hbar}{mc}\mathbf{H}\cdot\mathbf{S}. \tag{16.49}$$

dove [1]

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i. \tag{16.50}$$

Trascurando il termine $\propto e^2$ in prima approssimazione, abbiamo

$$H \simeq H^{(0)} + \mu_B\,\mathbf{H}\cdot[\mathbf{L}+2\mathbf{S}], \qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}. \tag{16.51}$$

[1] Il fatto che il coefficiente davanti al termine $\mathbf{H}\cdot\mathbf{S}$ sia due volte più grande di quello che ci si aspetta dalla considerazione semi-classica di Bohr, segue dall'equazione relativistica di Dirac (Laudau e Lifshitz Vol. 4). Tenendo conto del suo spin ($\frac{1}{2}$), un elettrone porta il momento magnetico uguale a $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ (*magneto di Bohr*).

Se si prende la direzione del campo magnetico esterno come l'asse z, la perturbazione è

$$\Delta H = \mu_B \, H[L_z + 2S_z] = \mu_B \, H[J_z + S_z]. \tag{16.52}$$

Nello stato normale in un atomo, i livelli di un gruppo di stati con determinati valori di (L, S) si dividono in diversi sottolivelli caratterizzati da J,

$$J = L + S, L + S - 1, \ldots, |L - S|, \tag{16.53}$$

(struttura fine), mentre la degenerazione dovuta alla direzione di $\mathbf{J}$

$$J_z = J, J - 1, \ldots, -J, \tag{16.54}$$

rimane intatta. Questi ultimi viene eliminata dalla perturbazione (16.52). Essa può essere messa nella forma (vedi Landau-Lifshitz, Vol 3, §113):

$$\Delta E|_{J,J_z} = g\mu_B \, H J_z, \tag{16.55}$$

dove

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \tag{16.56}$$

Il fattore g è chiamato *fattore di Landé*, o *fattore giromagnetico*. Lo splitting (16.55) è noto come *effetto Zeeman anomalo*).

Sopra abbiamo implicitamente assunto che il campo magnetico esterno è debole, tale che il termine (16.51) può essere considerato come perturbazione, rispetto al termine a simmetria centrale (16.44) nonché il termine di spin-orbita. Più in generale, l'Hamiltoniana di un atomo, in presenza sia delle interazioni spin-orbita che le interazioni con un campo magnetico esterno, ha la forma

$$H \simeq H^{(0)} + A\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B \, \mathbf{H} \cdot [\mathbf{L} + 2\mathbf{S}]. \tag{16.57}$$

L'ultimo termine è dominante rispetto al secondo per un campo magnetico esterno molto forte: l'effetto è noto come *effetto Paschen-Back* in questo caso.

16.6. Teoria semiclassica della radiazione e regole di selezioni

Consideriamo ora l'atomo in un campo di radiazione elettromagnetica, $\mathbf{A}$. Il campo elettromagnetico esterno in questo caso soddisfa

$$\phi = 0; \quad \nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} = 0 : \tag{16.58}$$

la soluzione con frequenza angolare ω, e il numero d'onda k (inverso della lunghezza d'onda per 2π) è

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t), \tag{16.59}$$

$$\omega = kc; \qquad \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0. \tag{16.60}$$

Un elettrone interagisce con questo campo esterno tramite l'interazione minimale:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 + U_{eff}(r) \\ &= H^{(0)} - \frac{ie\hbar}{mc}\mathbf{A} \cdot \nabla + O(e^2\mathbf{A}^2), \end{aligned} \tag{16.61}$$

dove $H^{(0)} = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + U_{eff}(r)$. In prima approssimazione, possiamo trattare

$$H' = -\frac{ie\hbar}{mc}\mathbf{A} \cdot \nabla \tag{16.62}$$

come perturbazione.

Siccome $\mathbf{A}$ ha la forma, (16.59), si tratta di una perturbazione tempo-dipendente, e in particolare si possono usare i risultati ottenuti nel caso di perturbazioni periodiche. La probabilità per un intervallo unitario di tempo che il sistema, inizialmente nello stato ψ_i, transiti nello stato finale, ψ_i, è data da

$$\frac{2\pi}{\hbar}(\frac{e\hbar}{mc})^2 \, |\langle\psi_f| \, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{A}_0 \cdot \nabla|\psi_i\rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i \pm \omega\hbar). \tag{16.63}$$

Nel caso $E_f - E_i > 0$, si tratta di assorbimento del fotone di energia $\omega\hbar = h\nu$; se $E_f - E_i < 0$, il processo è quello di emissione indotta.

In molti casi di interesse, la lunghezza d'onda della radiazione ($2\pi \; k$) in questione risulta molto più grande della dimensione lineare dell'atomo, dovuto al fatto che i livelli di energia sono dell'ordine

$$|E| \sim \frac{e^2}{r_B}, \tag{16.64}$$

mentre

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{\omega\hbar}{\hbar c} \sim \frac{e^2}{\hbar c \, r_B} = \frac{\alpha}{r_B}, \qquad \alpha \simeq \frac{1}{137}. \tag{16.65}$$

È possibile allora fare un'approssimazione

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \ldots \simeq 1 \tag{16.66}$$

nell' ampiezza di transizione, e perciò

$$|\langle\psi_f| \, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{A}_0 \cdot \nabla|\psi_i\rangle|^2 \simeq |\langle\psi_f|\mathbf{A}_0 \cdot \nabla|\psi_i\rangle|^2. \tag{16.67}$$

Ma

$$\langle\psi_f|\nabla|\psi_i\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle\psi_f|\mathbf{p}|\psi_i\rangle = \frac{i}{\hbar} i\, m\, \omega_{fi}\langle\psi_f|\mathbf{r}|\psi_i\rangle = -\frac{m\,\omega_{fi}\,\mathbf{r}_{fi}}{\hbar}, \tag{16.68}$$

where $\omega_{fi} \equiv (E_f - E_i)/\hbar$. (La dimostrazione della seconda uguaglianza è analoga a quella del teorema di Ehrenfest.) Si ottiene così l'espressione

$$|\langle\psi_f|\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{A}_0 \cdot \nabla|\psi_i\rangle|^2 = \frac{m^2\,\omega_{fi}^2}{\hbar^2}|\langle\psi_f|\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{r}|\psi_i\rangle|^2 \tag{16.69}$$

(*approssimazione di dipolo*). Dunque ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0 = 0$) l'ampiezza di transizione per emissione/assorbimento di un fotone in direzione $\mathbf{k}$ è proporzionale all'elemento di matrice del componente del dipolo $e\mathbf{r}$, perpendicolare alla direzione del fotone, $e\mathbf{r}_\perp$.

Prendendo la direzione di $\mathbf{k}$ come direzione $\hat{z}$, l'operatore $\mathbf{r}_\perp$ ha la partà $\mathcal{P} = -1$ e può essere scritto come tensore sferico di rango 1, $T^1_{\pm 1}$. Secondo il teorema di Wigner-Eckardt, l'ampiezza di transizione è

$$\langle\psi_f|\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{r}|\psi_i\rangle = \epsilon_\pm\langle n'\ell' m'|T^1_{\pm 1}|n\ell m\rangle; \tag{16.70}$$

nel caso di polarizzazione circolare, $\epsilon_\pm = (1, \pm 1, 0)/\sqrt{2}$. Lo stato finale e lo stato iniziale dell'elettrone in un potenziale efficace a simmetria centrale, sono indicati con $|\psi_f\rangle = |n'\ell' m'\rangle$; $|\psi_i\rangle = |n\ell m\rangle$. Nel caso di polarizzazione lineare, per es, $\epsilon_1 = (1, 0, 0)$, si ha $\mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{r} = \frac{i}{2}(T^1_1 - T^1_{-1})$. Segue la regola di selezione

$$\ell' = \ell \pm 1; \quad m' = m \pm 1 \tag{16.71}$$

($\ell' = \ell$ è escluso dalla conservazione di Parità) per le transizioni in approximazione di dipolo.

Per i numeri quantici totali dell'atomo, $|E_n, L, S, J, J_z, \pi\rangle$ (dove π è la parità), valgolo invece le regole di selezione,

$$J \;= J \pm 1, 0, \quad (J + J \;\neq 0), \qquad J_z = J_z \pm 1, \qquad \pi \;= -\pi. \tag{16.72}$$

$$S \;= S, \qquad L \;= L \pm 1, 0, \quad (L + L \;\neq 0) \tag{16.73}$$

Se l'asse $\hat{z}$ è definito indipendentemente dalla direzione del fotone $\mathbf{k}$ allora è possibile anche una transizione con $J_z = J_z$.

Esercizi

1. Calcolare la correzione all'energia (lo spostamento e lo splitting) del livello $n = 2$ dell'atomo di idrogeno, dovuto al campo elettrico esterno debole, $\mathbf{E} = (0, 0, \epsilon)$ (ϵ è una costante). (*Effetto Stark.*)

2. Lo stesso di sopra, per il livello $n = 3$. Potete usare le formule,

$$\int_0^\pi d\theta \, \sin\theta \, \cos\theta \, \Theta_{l,m}(\theta) \, \Theta_{l-1,m}(\theta) = \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}}, \tag{16.74}$$

$$\int_0^\infty dr \, r^3 R_{n,l}(r) R_{n,l-1}(r) = -\frac{3}{2} n \, r_0 \sqrt{n^2 - l^2},$$

dove la funzione d'onda nonperturbata dello stato (n, l, m) è data da

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \, \Theta_{l,m}(\theta) \, \Phi_m(\phi),$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi},$$

$R(r)$ è la funzione d'onda radiale, e $r_0 \equiv \hbar^2/me^2$ è il raggio di Bohr.

Si dimostri prima di tutto la seguente regola di selezione:

$$\langle 3, l, m | H' | 3, l', m' \rangle \neq 0,$$

solo se $m = m'$, e $l = l' \pm 1$.

17. Nuclei Atomici e Forze Nucleari

Discutiamo ora brevemente gli aspetti salienti dei nuclei atomici e delle forze nucleari.

17.1. Nuclei

I nuclei atomici (chiamati semplicemente *nuclei* in seguito) sono composti di protoni e di neutroni. Il protone e il neutrone, insieme chiamato *nucleone*, hanno le masse

$$m_p \simeq 1.673 \cdot 10^{-24} \text{gr} \simeq 938.3 \text{MeV}; \tag{17.1}$$

$$m_n \simeq 1.675 \cdot 10^{-24} \text{gr} \simeq 939.6 \text{MeV}; \tag{17.2}$$

da paragonare con quello dell'elettrone

$$m_e \simeq 9.109 \cdot 10^{-28} \text{gr} \simeq 0.511 \text{MeV}. \tag{17.3}$$

Il protone ha la carica elettrica $+|e|$ (identica, a parte il segno, a quella dell'elettrone), il neutrone la carica zero.

A parte la differenza della carica elettrica e la piccola differenza in massa, i due particelle nucleari sono del tutto simili. Più precisamente, per quanto riguarda le interazioni nucleari (in terminologia più moderna, si tratta delle *interazioni forti*) il protone e il neutrone possono essere infatti considerati come due stati diversi di **isospin** della stessa particella, in perfetta analogia con lo stato con spin up e quello con spin down dell'elettrone. In altre parole, il nucleone ha isospin $I = 1/2$, di modo che

$$|p\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad |n\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{17.4}$$

in notazione simile a quella usata per i momenti angolari. Gli operatori di isospin I, I_1, I_2, I_3 agiscono su stati di isospin esattamente come quelli di momenti angolari

$$\hat{I}^2|I, I_3\rangle = I(I+1)|I, I_3\rangle; \quad \hat{I}_3|I, I_3\rangle = I_3|I, I_3\rangle, \tag{17.5}$$

e con i noti elementi di matrice di I_1, I_2 (uguagli a quelli di J_x, J_y) tra questi stati.

Come nel caso del momento angolare, ci sono in Natura altri esempi delle rappresentazioni non banali dell'isospin: infatti tutte le particelle che interagiscono fortemente (gli *adroni*) appaiono in moltipletti di isopspin. I tre tipi di pioni π^+, π^- (di massa 139.6MeV) e π^0 (di massa circa 135.0 MeV), formano un tripletto (tre stati di isospin $I = 1$); i quattro tipi del bosone K formano due doppiettti di isospin, la particella Σ è un tripletto, ecc. L'Hamiltoniana che descrive l'interazione tra i due nucleoni, per esempio, è invariante per l'isospin, è del tipo, $V(r)$, $\tau_1 \cdot \tau_2 V(r)$, ecc.

Un nucleo generico è composto da Z protoni e N neutroni. Z rappresenta il numero *atomico* dell'elemento (che è uguale al numero degli elettroni dell'atomo). La somma dei numeri $A = Z + N$ è chiamato il numero di massa, che rappresenta approssimativamente la massa del nucleo in questione, in unità della massa del protone. Un nucleo è rappresentato da un simbolo del tipo,

$${}^{A}_{Z}(Nome), \tag{17.6}$$

per esempio,

$${}^{16}_{8}O, \ {}^{58}_{28}Ni, \ {}^{197}_{79}Au, \ {}^{238}_{92}U, \tag{17.7}$$

rispettivamente per i nuclei dell'ossigeno, del nichel, dell'oro e dell'uranio. Oggi sono noti circa 300 nuclei stabili e circa 1700 nuclei metastabili. Un nuclei con il numero di massa pari è un bosone, uno con il numero di massa dispari è un fermione.

17.2. Energia di legame; grandezza dei nuclei

L'energia di legame di un nucleo è uguale a

$$B = Zm_p + Nm_n - M_{nucl} \tag{17.8}$$

dove M_{nucl} è la massa del nucleo. Empiricamente, esiste una relazione approssimativa

$$B/A \sim \text{cost.} \simeq 8\text{MeV}: \tag{17.9}$$

cioè l'energia di legame *per nucleone* è circa costante, indipendente dal nucleo considerato. Questa proprietà è nota come proprietà di *saturazione* dell'energia di legame nucleare. La (17.9) va paragonata con l'energia di legame tipica nell'atomo, $me^4/2\hbar^2 \simeq$ 14 eV (l'energia di Rydberg). Perciò un nucleo è un sistema composto molto più fortemente legato di un atomo; per la disintegrazione di un nucleo occore un'energia diecimila volte più grande di quella richiesta per ionizzare un atomo.

La grandezza di un nucleo può essere determinata tramite una diffusione di elettroni su vari nuclei. Si trova empiricamente che

$$R \simeq \text{cost.} A^{1/3} \equiv r_0 \cdot A^{1/3}: \tag{17.10}$$

$$r_0 \simeq 1.1\,\text{fm}; \quad 1\,\text{fm} \equiv 1 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}. \tag{17.11}$$

Il nucleo è perciò più piccolo per un fattore di 10^5 circa rispetto alla grandezza tipica di un atomo ($r_B \simeq 5. \cdot 10^{-9}$cm.)

17.3. Forze nucleari; scambio di pioni e il potenziale di Yukawa

Queste caratteristiche che distinguono le proprietà dei nuclei da quelle degli atomi, sono da attribuire alla natura molto diversa delle forze nucleari rispetto alle forze elettrostatiche (forze Coulombiane). Oggi si sa che l'origine delle forze nucleari è nelle interazioni forti tra i costituenti dei nucleoni e dei pioni, i.e., i quarks e i gluoni.

Tuttavia in una prima approssimazione le forze nucleari possono essere considerate derivanti dallo scambio dei più leggeri degli adroni, i pioni. Il potenziale tra due nucleoni, causato dallo scambio di un pione ha la forma

$$V_Y(r) = -g^2 \frac{e^{-r/r_\pi}}{r}, \tag{17.12}$$

dove

$$r_\pi \equiv \frac{\hbar}{m_\pi c} \tag{17.13}$$

è la lunghezza Compton del pione. Per la massa empirica del pione, ~ 140 MeV, si trova il raggio d'azione delle forze nucleari dell'ordine di $r_\pi \simeq 1.4$ fm, in accordo con la grandezza tipica di un nucleo.

Storicamente, Yukawa predisse l'esistenza di una particella di massa $100 - 200$ MeV, precisamente dal noto raggio d'azione delle forze nucleari.

Il comportamento del potenziale di Yukawa (17.12) a grande distanza riflette la massa della particella (pione) che "media" le interazioni nucleari. Per vedere questo fatto meglio, è utile ricordare che il potenziale Coulombiano

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \tag{17.14}$$

si ottiene come soluzione statica dell'equazione di Maxwell in presenza di una sorgente carica puntiforma. Infatti l'equazione $\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho$ diventa, con l'introduzione del potenziale scalare $\mathbf{E} = -\nabla\phi$,

$$\Delta\phi = \nabla^2\phi = -4\pi\rho, \quad \rho = e\delta^3(\mathbf{r}), \tag{17.15}$$

dalla quale segue il potenziale (17.14) ($= e\phi$).

Nel caso delle forze nucleare, si deve considerare l'equazione del campo del pione invece del fotone. L'equazione corrispondente alla (17.15) è l'equazione di Klein-Gordon (statico)

$$(\Delta - \frac{m^2c^2}{\hbar^2})\phi_\pi(\mathbf{r}) = -4\pi g\,\delta^3(\mathbf{r}). \tag{17.16}$$

Il potenziale di Yukawa segue dalla soluzione di questa equazione ($V_Y = g\,\phi_\pi$), che si trova senza difficoltà col metodo della trasformazione di Fourier.

Esercizio Trovare il potenziale di Yukawa risolvendo la (17.16).

La differenza tra la forza Coulombiana e la forza nucleare non è soltanto nel raggio d'azione: anche la costante di accoppiamento è diversa. Paragonando la combinazione adimensionale, si ha

$$\frac{g^2}{\hbar c} \simeq 0.28, \tag{17.17}$$

da confrontare con la costante di struttura fine

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \simeq \frac{1}{137} \simeq 0.0073. \tag{17.18}$$

17.4. Radioattività

Molti nuclei sono instabili e decadono spontaneamente via emissione di raggi α, raggi β, e raggiγ. Questi corrispondono a fasci di particelle α (il nucleo dell'elio ${}^4_2He$), di elettroni, e dei fotoni, rispettivamente.

La natura di questi fenomeni è molto diversa uno dall'altro.

i) Il decadimento α avviene via effetto tunnel. Due protoni e due neutroni formano una particella α, legato fortemente ma interagisce debolmente col resto del nucleo. Essa penetra la barriera Coulombiana e emerge come particella libera.

ii) Il decadimento β è una conseguenza del processo elementare (*interazioni deboli*)

$$n \to p + e^- + \bar{\nu}_e; \quad p \to n + e^+ + \nu_e, \tag{17.19}$$

dove ν_e è il neutrino. I neutrini interagiscono soltanto debolmente (essi non hanno né carica elettrica né quella forte) e sono difficilmente osservabili; l'energia dell'elettrone nel decadimento β dimostra uno spettro continuo, apparentemente violando la conservazione dell'energia. Questo puzzle è stato risolto da Pauli (1931) appunto ipotizzando l'esistenza dei neutrini che "portano via" l'energia mancante.

Il suddetto processo induce per es. un processo nucleare

$$(Z, A) \to (Z + 1, A) + e^- + \bar{\nu}_e. \tag{17.20}$$

In decadimenti β la parità è violata (Wu, Lee e Yang, 1957).

Le masse dei neutrini sono ancora incognite. Recentemente (1998) la differenza non nulla delle masse (più precisamente masse quadrate, Δm^2) dei neutrini di tipi diversi, dell'ordine di $O(10^{-3})$ eV^2, è stata osservata dall'esperimento Kamiokande. Determinare esse resta uno dei compiti più importanti della fisica delle particelle elmentari sperimentale (per non menzionare il compito *teorico* di predire o calcolare le masse dei quarks, elettroni, muoni, tau e dei neutrini!).

iii) Il decadimento γ è un processo elettromagnetico e ha la sua origine nelle transizioni tra i livelli nucleari, via spontanea emisssione di fotoni. Incidentalmente, ricordiamo la terminologia usata (per ragione storica) per le onde elettromagnetiche (= fasci di fotoni) di diverse lunghezze d'onda (o equivalentemente, delle frequenze, o di energia

di singoli fotoni):

nome	λ(cm)	ν(1/sec)	$E(eV)$
raggi γ	$< 10^{-10}$	$> 10^{20}$	$> 10^6 (= 1MeV)$
raggi X	$10^{-8} - 10^{-9}$	$10^{18} - 10^{19}$	$10^4 - 10^5$
luce UV	$10^{-6} - 10^{-7}$	$10^{16} - 10^{17}$	$10^2 - 10^3$
luce visibile	$4000 - 8000$Å	10^{15}	10^1
luce IR	$10^{-2} - 10^{-4}$	$10^{12} - 10^{14}$	$10^{-2} - 1$
microonde	$10^{-1} - 10^1$	$10^9 - 10^{11}$	$10^{-5} - 10^{-3}$
onde radio	$10^2 - 10^5$	$10^5 - 10^8$	$10^{-9} - 10^{-6}$

(17.21)

17.5. Deutone e forza nucleare tra due necleoni

Il deutone è il nucleo più semplice, ed è composto di un protone e di un neutrone. Esso è il nucleo del deuterio, componente dell'acqua pesante. La sua massa è

$$1875.6\text{MeV} \tag{17.22}$$

e l'energia di legame è di 2.3 MeV.

Il deutone ha il momento magnetico

$$\mu_D \simeq 0.86\mu_N, \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p} \tag{17.23}$$

dove μ_N è il *magneto nucleare*. Il confronto con i momenti magnetici dei nucleoni,

$$\mu_p \simeq 2.79\mu_N; \quad \mu_n \simeq -1.91\mu_N \tag{17.24}$$

suggerisce che gli spin dei due nucleoni sono paralleli:

$$S_{tot} = 1. \tag{17.25}$$

Se assumiamo inoltre che i due nucleoni sono nello stato S ($\ell = 0$) del momentpo angolare orbitale, come è ragionevole per lo stato fondamentale del moto relativo di due particelle, arriveremo a concludere che il deutone sia nello stato $^3S_1$. Come vedremo in seguito questa descrizione non è esatta.

In ogni modo, se la funzione d'onda orbitale è simmetrica (per scambio di $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$) e quella di spin anche (essendo in uno stato di spin-tripletto), non avremmo difficoltà

con il principio di Pauli, se i due nucleoni sono fermioni identici? La via di uscita consiste nella considerazione dell'isospin. Infatti, la funzione d'onda del deutone è prodotto della parte orbitale, della parte di spin *e della parte di isospin.* Quest'ultima, deve essere antisimmetrica, i.e., i due nucleoni devono formare uno stato di isospin totale 0, un isosingoletto,

$$\psi_{isospin} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p\rangle|n\rangle - |n\rangle|p\rangle) \tag{17.26}$$

per rendere la funzione d'onda antisimmetrica per scambio di due nucleoni. Il fatto empirico, che non esistono altri tipi di deutoni di carica 2 o di carica 0 (quindi è un isosingoletto), è in accordo con questa conclusione.

Un'altra proprietà empirica importante del deutone è il quadrupolo elettrico non nullo,

$$Q \simeq 0.002738 \cdot 10^{-24}\text{cm}^2. \tag{17.27}$$

Ricordiamo che gli operatori del quadrupolo elettrico sono definiti da

$$e(r_i r_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} r^2) \tag{17.28}$$

(con $Q \equiv \langle Q_{33} \rangle$): sono equivalenti ad un tensore sferico di rango 2. Il fatto sperimentale (17.27) implica (teorema di Wigner-Eckart) che lo stato fondamentale del deutone non può essere di pura onda S ma che deve contenere almeno l'onda D ($\ell = 2$),

$$\psi = c_0 \psi_S + c_2 \psi_D; \quad c_2 \neq 0. \tag{17.29}$$

(**Esercizio**: si verifichi questa affermazione.)

A sua volta questo fatto implica che il potenziale responsabile per il legame non può essere semplicemente della forma

$$V = V_W(r) + V_B(r) \frac{1 + \sigma_1 \cdot \sigma_2}{2} \tag{17.30}$$

(le interazioni del primo e del secondo termine sono chiamate ripettivamente forze di Wigner e forze di Bartlett.) Il potenziale di (17.30) infatti commuta con l'operatore del momento angolare orbitale **L**: la funzione d'onda dovrebbe essere un autostato di L^2 contrariamente a quello che troviamo empiricamente. Ciò significa che le forze nucleari contengono una parte che non ha la simmetria centrale, la forma più semplice di tale potenziale è

$$V_{tensore} = V_T(r) \cdot \{ \frac{3(\sigma_1 \cdot \mathbf{r})(\sigma_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} - \sigma_1 \cdot \sigma_2 \} \tag{17.31}$$

detto forze *tensoriali.*

Esercizio Calcolare il commutatore tra L_i e il potenziale l'eq.(17.31). Dimostrare che l'Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2\mu} + V + V_{tensore} \tag{17.32}$$

commuta con il momento angolare totale,

$$J_i = L_i + \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2). \tag{17.33}$$

Empiricamente è noto che le forze tra i due nucleoni hanno componenti, oltre a forze di Wigner, di Bartlett, e quelle tensoriali, descritti dq

$$\begin{aligned} V &= V_H(r)\frac{1+\tau_1\cdot\tau_2}{2} + V_M(r)\frac{1+\tau_1\cdot\tau_2}{2}\cdot\frac{1+\sigma_1\cdot\sigma_2}{2} + \\ & \quad V_T(r)\{\frac{3(\sigma_1\cdot\mathbf{r})(\sigma_2\cdot\mathbf{r})}{r^2} - \sigma_1\cdot\sigma_2\}\frac{1+\tau_1\cdot\tau_2}{2}, \end{aligned} \tag{17.34}$$

dove τ_1, τ_2 sono gli operatori di isospin dei due nucleoni (che sono matrici 2×2, identici a quelli di Pauli). I primi due termini di questi sono chiamati forze di Heisenberg e forze di Majorana, rispettivamente.

L'Hamiltoniana totale

$$H = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2\mu} + V + V_{tensore} + V \tag{17.35}$$

commuta sia col momento angolare totale che con l'isospin totale,

$$\hat{T}_{tot} = \frac{1}{2}(\hat{\tau}_1 + \hat{\tau}_2) : \tag{17.36}$$

essa è invariante per rotazioni nello spazio di isospin.

18. Teoria d'urto elastico

18.1. Teoria generale e metodo delle onde parziali

Consideriamo la diffusione di due particelle distinguibili (con massa m_1 e m_2). Se le interazioni dipendono solo dalle coordinate relative ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$) il problema si riduce a quello di una singola particella con la massa ridotta, $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$, che si muove nel potenziale $V(\mathbf{r})$.

In Meccanica Classica si deve calcolare la traiettoria della particella. Sia $\theta(E, b)$ l'angolo tra la direzione incidente e la direzione della velocità della particella a $t = \infty$, dove E è l'energia incidente, b è il parametro d'impatto. Vuol dire che se la particella (a fisso E) incide con il parametro d'impatto b, essa verrà diffusa con angolo di diflessione $\theta(E, b)$. Se la particella arriva nel modo casuale la probabilità che essa viene riflessa nella regione tra θ e $\theta + d\theta$ sarà proporzionale all'area $(2\pi b db)$ dell'anello, nel piano (xy) perpendicolare alla direzione incidente (z), cioè, "guardando verso il bersaglio", tra i due cerchi concentrici con raggi b e $b + db$. Vedi Fig. 16.

Sia f il flusso incidente (il numero delle particelle che attraversano un'area unitaria nel piano (xy), per un intervallo unitario di tempo) e supponiamo che il flusso sia uniforme nel piano (xy). Il numero delle particelle che verranno osservate nella direzione definita dall'angolo di diffusione tra θ e $\theta + d\theta$ sarà $2\pi b db \cdot f$. La *sezione d'urto* è definita come tale numero per unità di flusso incidente, i.e.,

$$d\sigma = 2\pi b(E, \theta) db = F(E, \theta) d\theta, \tag{18.1}$$

dove b è la soluzione di $\theta = \theta(E, b)$.

In Meccanica Quantistica, il problema d'urto può essere affrontato nella seguente maniera. Prima di tutto, ricordiamo che alla funzione d'onda ψ vengono associate la densità (di probabilità)

$$\rho = |\psi|^2 \tag{18.2}$$

nonché la densità di corrente (di probabilità)

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) : \tag{18.3}$$

essi obbediscono all'equazione di continuità,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \tag{18.4}$$

il che permette di interpretare $\mathbf{j}$ come flusso di particelle.

In particolare, un'onda piana

$$\psi = e^{ikz}; \quad E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}, \tag{18.5}$$

autostato dell'impulso con autovalore $\mathbf{p} = (0, 0, k\hbar)$, rappresenta un flusso uniforme (sia nel tempo che nello spazio) di intensità

$$\mathbf{j} = (0, 0, v), \quad v = \frac{p}{m} = \frac{k\hbar}{m}. \tag{18.6}$$

Per calcolare la sezione d'urto, dobbiamo trovare la soluzione dell'equazione di Schrödinger, con andamento asintotico (a $r \to \infty$),

$$\psi = e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}, \tag{18.7}$$

dove l'onda piana rappresenta il flusso incidente, l'onda sferica il flusso di particelle diffuse. Per urti elastici (le particelle iniziale finali sono le stesse) il valore assoluto dell'impulso è uguale prima e dopo l'urto). Il secondo termine ha la forma di un onda sferica libera generica, con il fronte d'onda in espansione. In altre parole, in accordo con la situazione fisica del processo d'urto, si è imposta una particolare condizione al contorno per la soluzione. (Si ricordi che la determinazione di una soluzione fisica dell'equzione di Schrödinger - un'equazione differenziale di secondo ordine - richiede sempre due condizione al contorno.)

A parte la normalizzazione di ψ, e sotto l'ipotesi che asintoticamente il potenziale tende a zero più rapidamente di $1/r$ (vedi dopo), la (18.7) è la forma più generale della soluzione asintotica, consistente con la suddetta condizione al contorno. La funzione $f(\theta, \phi)$, che contiene tutta l'informazione dinamica del particolare processo, è chiamata *ampiezza di scattering.* La sezione d'urto è definita come nel caso classico come rapporto tra il flusso incidente e il flusso finale. Del flusso incidente abbiamo già parlato sopra, (18.6). Il flusso finale di particelle (corrispondente al secondo termine della (18.7)) si ottine osservando che nella regione piccola dell'angolo solido $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$ l'onda sferica può essere considerato come onda piana. Il flusso che attraversa la superficie (a raggio r e di apertura angolare $d\Omega$) è quindi dato da

$$\int \mathbf{j}_{fin} \cdot d\mathbf{S} = v \frac{|f|^2}{r^2} r^2 \, d\Omega = v|f|^2 d\Omega, \tag{18.8}$$

e di conseguenza la sezione d'urto differenziale è

$$d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega : \tag{18.9}$$

si noti che il fattore del flusso si elimina nella sezione d'urto. Inoltre abbiamo tralasciato la dipendenza da ϕ dell'ampiezza di scattering: quest'ultima non dipende (tranne casi eccezionali) dall'angolo azimutale.

Il problema (dal punto di vista teorico) d'urto è così ridotto a quello del calcolo dell'ampiezza di scattering, $f(\theta)$. Ci sono vari metodi di calcoli approssimativi di $f(\theta)$. I più importanti sono:

i) Approssimazione di Born (teoria delle perturbazioni);

ii) Approssimazione di bassa energia;

iii) Approssimazione di alte energie;

iv) Approssimazione di iconale;

v) Approssimazione di risonanze;

vi) Approssimazione semi-classica;

ecc. In seguito discuteremo alcuni di essi.

Insieme a questi metodi di approssimazione, è molto utile nell'analisi dei processi d'urto lo *sviluppo in onde parziali.* Esso consiste nella decomposizione dell'ampiezza di scattering in autostati di momento angolare orbitale. La soluzione dell'equazione di Schrödinger

$$(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r))\psi = E\psi; \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} > 0, \tag{18.10}$$

può essere sviluppata in onde parziali

$$\psi = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_\ell \, P_\ell(\cos\theta) \, R_\ell(r), \tag{18.11}$$

dove i polinomi di Legendre appaiono come soluzioni della parte angolare dell'equazione di Schrödinger (poiché il problema di diffusione ha la simmetria azimutale appare soltanto stati con $m = 0$). $R_\ell(r)$ è la soluzione dell'equazione radiale,

$$[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{d}{dr}) + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}]R_\ell(r) = 0. \tag{18.12}$$

La (18.11) solve l'equazione di Schrödinger per costruzione, ma non automaticamente la condizione al contorno, (18.7). Determineremo ora con quale combinazione lineare particolare (i.e., con quali coefficienti A_ℓ) la (18.11) si comporta asintoticamente come (18.7).

Normalmente, l'equazione di Schrödinger radiale si riduce a quella libera a $r \to \infty$, le soluzione generale della quale ha la forma

$$2k(c_1 j_\ell(kr) + c_2 n_\ell(kr)), \quad |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1, \tag{18.13}$$

dove $j_\ell(kr), n_\ell(kr)$ sono le funzioni di Bessel sferiche (vedi Cap.10.3.). Dai loro andamenti asintotici

$$j_\ell(x) \sim \frac{1}{x}\cos{(x - \frac{(\ell+1)\pi}{2})}; \quad n_\ell(x) \sim \frac{1}{x}\sin{(x - \frac{(\ell+1)\pi}{2})} \tag{18.14}$$

segue quello della funzione radiale

$$R_\ell(r) \simeq \frac{2}{r}\sin(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell), \tag{18.15}$$

dove δ_ℓ che contiene tutta l'informazione dinamica, è chiamato *sfasamento* dell'ℓ-sima onda parziale. Ora riscriviamo questa espressione come

$$\begin{aligned} R_\ell(r) &\simeq \frac{1}{ir}\,[e^{i(kr-\ell\pi/2+\delta_\ell)} - e^{-i(kr-\ell\pi/2+\delta_\ell)}] \\ &= \frac{(-i)^\ell}{ir}e^{-i\delta_\ell}[e^{ikr} + (-)^{\ell+1}e^{-ikr} + (e^{2i\delta_\ell} - 1)e^{ikr}], \end{aligned} \tag{18.16}$$

dove abbiamo separato l'effetto dovuto alla diffusione (l'ultimo termine della parentesi quadrata) dal resto, che rappresenta la soluzione radiale in assenza delle interazioni ($\delta_\ell = 0$). Infatti, ricordando la formula di decomposizione dell'onda piana in termini di onde sferiche,

$$e^{ikz} = e^{ikr\cos\theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)i^\ell j_\ell(kr)P_\ell(\cos\theta), \tag{18.17}$$

con

$$j_\ell(x) \sim \frac{1}{x}\sin{(x - \frac{\ell\pi}{2})} = \frac{(-i)^\ell}{2ikr}[e^{ikr} + (-)^{\ell+1}e^{-ikr}], \tag{18.18}$$

vediamo che la scelta corretta di A_ℓ è:

$$A_\ell = \frac{1}{2k}(2\ell+1)i^\ell e^{i\delta_\ell}. \tag{18.19}$$

La sostituzione di (18.19) e (18.16) nella (18.11) infine da

$$\begin{aligned} \psi &= \sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{2\ell+1}{2kri}\,P_\ell(\cos\theta)\,[e^{ikr} + (-)^{\ell+1}e^{-ikr} + (e^{2i\delta_\ell} - 1)e^{ikr}] \\ &= e^{ikz} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}, \end{aligned} \tag{18.20}$$

con

$$f(\theta,\phi) = \sum_{\ell=0}^{\infty}\frac{2\ell+1}{2ki}\,P_\ell(\cos\theta)\,(e^{2i\delta_\ell} - 1). \tag{18.21}$$

Una volta ottenuta l'ampiezza, la sezione d'urto è data da

$$\begin{aligned}\sigma &= \int d\sigma = 2\pi \int_0^\pi d\theta \, \sin\theta \, |f(\theta)|^2 = \\ &= \frac{2\pi}{4k^2} 2 \sum_\ell (2\ell+1)|e^{2i\delta_\ell} - 1|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_\ell (2\ell+1) \, \sin^2\delta_\ell \equiv \sigma_\ell, \end{aligned} \tag{18.22}$$

dove è stata usata la ortonormalità dei polinomi di Legendre, ed è stata definita la sezione d'urto *parziale* σ_ℓ.

Un importante relazione esiste tra la sezione d'urto e la parte imaginaria dell'ampiezza di diffusione in avanti:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \mathrm{Im} f(0). \tag{18.23}$$

(**Esercizio:** dimostratela). Questa relazione, chiamata *teorema ottico*, può essere interpretata come espressione della'unitarietà (conservazione della probabilità.)

Osservazioni

i) gli sfasamenti δ_ℓ determinano la sezione d'urto differenziale e integrata, δ_ℓ sono reali per le diffusioni elastiche;

ii) il fattore $S_\ell \equiv e^{2i\delta_\ell}$ rappresenta una *modifica* del coefficiente (da 1) dell'ℓ-sima onda sferica in espansione; le onde sferiche in contrazione non subiscono gli effetti della diffusione;

iii) il fatto che $|S_\ell| = 1$ indica che soltanto la fase e non il modulo dell'onda sferica subisce una modifica: per la diffusione elastica in considerazione, questa è anche un'espressione dell'unitarietà;

iv) un'altra delle conseguenze dell'unitarietà è che ogni sezione d'urto parziale (e.g., $\ell = 0$) è limitata da

$$\sigma_{\ell=0} = \frac{4\pi}{k^2} \, \sin^2\delta_0(k) \leq \frac{4\pi}{k^2}, \tag{18.24}$$

indipendentemente da $\delta_0(k)$;

v) la decomposizione in onde parziali è particolarmente utile a basse energie: infatti gli sfasamenti si comportano in generale come

$$\delta_\ell(k) \simeq \mathrm{cost.} k^{2\ell+1}, \tag{18.25}$$

perciò in verità solo poche onde parziali (con ℓ piccolo) contribuiscono alla diffusione.

18.2. Equazione di Lippman-Schwinger

Ricapitolando quanto si è detto sopra, per calcolare l'ampiezza di diffusione, si deve risolvere l'equazione di Schrödinger

$$(H_0 + V(r))\psi = E\psi, \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 \tag{18.26}$$

con la condizione al contorno

$$\psi = \psi^{(+)} \simeq \psi_0 + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}, \quad \psi_0 = e^{ikz}, \tag{18.27}$$

a $r \gg d$, dove d è il raggio d'azione del potenziale. Questo problema ha la soluzione formale che è

$$\psi^{(+)}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}\ \ G^{(+)}(\mathbf{r},\mathbf{r}\ )V(\mathbf{r}\ )\psi^{(+)}(\mathbf{r}\ ) : \tag{18.28}$$

(*equazione di Lippman-Schwinger*), dove $G^{(+)}(\mathbf{r},\mathbf{r}\ )$ è la funzione di Green,

$$(H_0 - E)G^{(+)}(\mathbf{r},\mathbf{r}\ ) = -\delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}\ ) \tag{18.29}$$

con la condizione al contorno appropriato, mentre

$$(H_0 - E)\psi_0(\mathbf{r}) = 0. \tag{18.30}$$

Nella notazione di bra e ket, si hanno

$$(H_0 + V)|\psi^{(+)}\rangle = E|\psi^{(+)}\rangle, \quad H_0|\psi_0\rangle = E|\psi_0\rangle, \tag{18.31}$$

$$|\psi^{(+)}\rangle = |\psi_0\rangle + \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon}V|\psi^{(+)}\rangle \quad \text{(Lippman-Schwinger)}. \tag{18.32}$$

$$G^{(+)}(\mathbf{r},\mathbf{r}\ ) = \langle\mathbf{r}|\frac{1}{E - H_0 + i\epsilon}|\mathbf{r}\ \rangle. \tag{18.33}$$

In questa scrittura la condizione al contorno è esplicitamente specificata dalla "prescrizione $+i\epsilon$" ($\epsilon > 0$).

La funzione di Green $G^{(+)}$ può essere calcolata esplicitamente: introducendo le relazioni di completezza nella base dell'impulso, troviamo che

$$\begin{aligned}
G^{(+)}(\mathbf{r},\mathbf{r}\ ) &= \sum_{\mathbf{p}}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\frac{1}{E - H_0 + i\epsilon}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\mathbf{r}\ \rangle = \\
&= \int \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3}\frac{e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}/\hbar}}{E - \mathbf{p}^2/2m + i\epsilon} = \frac{2m\hbar}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\mathbf{q}\,\frac{e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}}{\mathbf{k}^2 - \mathbf{q}^2 + i\epsilon}, \\
&= -\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2}\int_0^\infty dq\cdot q^2\,\frac{1}{q^2 - k^2 - i\epsilon}\frac{e^{-iqR} - e^{+iqR}}{-iqR} \\
&= -\frac{2m}{(2\pi\hbar)^2(-iR)}\int_{-\infty}^\infty dq\,q\,\frac{e^{-iqR}}{q^2 - k^2 - i\epsilon}; \quad \mathbf{R} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}\ .
\end{aligned} \tag{18.34}$$

L'ultimo integrale può essere calcolato con il metodo dell'integrazione nel piano complesso. Visto il comportamento asintotico dell'integrando si dovrà deformare il contour nel piano inferiore. Osservando che i poli singoli dell'integrando sono a $q = \pm(k + i\epsilon)$, l'integrale è uguale a $-2\pi i$ volte il residuo a $q = -k - i\epsilon$. È qui che si fa uso della "prescrizione $+i\epsilon$": si noti che essa è determinante per definire l'integrale, in modo consistente con la condizione al contorno del problema d'urto. Il risultato della suddetta integrazione è

$$G^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}\ ) = -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ikR}}{4\pi R}. \tag{18.35}$$

18.3. Approssimazione di Born

L'equazione di Lippman-Schwinger è una equazione integrale e rappresenta una soluzione *formale* del problema d'urto. Se il potenziale V è piccolo, tuttavia, essa può essere risolta iterativamente, prendendo ψ_0 come soluzione all'ordine zero in V. Sostituendolo nel secondo membro, si ha la prima approssimazione di Born,

$$\begin{aligned} \psi^{(+)}_{Born}(\mathbf{r}) &\simeq \psi_0(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}\ \ G^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}\ ) V(\mathbf{r}\ ) \psi_0(\mathbf{r}\ ) \\ &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}\ \ \frac{2m}{\hbar^2} \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}\ |}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}\ |} V(\mathbf{r}\ ) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\ . \end{aligned} \tag{18.36}$$

Sostituendo questo nel secondo membro dell'equazione di Lippman-Schwinger si trova la seconda approssimazione di Born, ecc.

L'ampiezza di scattering nella prima approsimazione di Born (chimata normalmente approsimazione di Born) ha un'espressione semplice in termini del potenziale. Infatti, a grande r, si può approssimare:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}\ | \simeq r\,(1 - \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}{r^2} + \ldots), \tag{18.37}$$

perciò

$$k|\mathbf{r} - \mathbf{r}\ | \simeq kr - \frac{k\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}}{r} = kr - \mathbf{k}\ \cdot \mathbf{r}\ , \tag{18.38}$$

dove $\mathbf{k}\ \equiv k\mathbf{r}/r$. Si trova così l'approssimazione di Born per l'ampiezza di scattering:

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r}\ \ \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}\ ) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}\ )\cdot\mathbf{r}}\ . \tag{18.39}$$

In altre parole, $f(\theta)$ in questa approssimazione è (a parte una costante moltiplicativa) la trasformata di Fourier del potenziale, rispetto all'impulso trasferito, $\mathbf{k} - \mathbf{k}\ $.

Si osservi che nel passaggio (nel portare fuori l'integrazione il fattore e^{ikr}/r) è stata usata l'ipotesi che il potenziale ha un raggio d'azione ben definito.

Come è evidente, l'approssimazione di Born è la teoria delle perturbazioni applicata al problema d'urto. La sua validità, tuttavia, dipende non solo dalla grandezza di V ma anche dall'impulso iniziale.

i) Se $k < 1/d$ (d è il raggio d'azione del potenziale, dentro il quale l'integrazione su $d\mathbf{r}$ ha un contributo significativo), possiamo prendere $|\exp i(\mathbf{k}-\mathbf{k}\ )\cdot\mathbf{r}\ )| \sim 1$. Richiedendo che la "correzione" alla funzione d'onda al primo ordine in V, $\psi^{(1)} = f(\theta)e^{ikr}/r$, sia piccolo rispetto a 1, troviamo

$$|\psi^{(1)}| \sim \frac{m|V|d^3}{\hbar^2 d} \simeq \frac{m|V|d^2}{\hbar^2} \ll 1, \tag{18.40}$$

come condizione di applicabilità dell'approssimazione.

ii) Se invece $k \gg 1/d$ l'oscillazione del fattore esponenziale è importante e l'integrale sarà più piccolo. Per stimare l'integrale ritorniamo all'equazione di Schrödinger, che al primo ordine in V prende forma,

$$\Delta\psi^{(1)} + k^2\psi^{(1)} = \frac{2m}{\hbar^2}Ve^{ikz}. \tag{18.41}$$

Poniamo ora $\psi^{(1)} = e^{ikz}\cdot g$: g soddisfa

$$2ik\frac{\partial g}{\partial z} \simeq \frac{2m}{\hbar^2}V, \tag{18.42}$$

perciò

$$g \simeq -\frac{im}{k\hbar^2}\int^z V\,dz \sim \frac{im|V|d}{k\hbar^2}. \tag{18.43}$$

La condizione di validità in questo caso è

$$\frac{m|V|d}{k\hbar^2} \ll 1, \tag{18.44}$$

una condizione più debole della (18.40).

Alcuni aspetti qualitativi delle sezioni d'urto nell'approssimazione di Born meritano commenti.

i) Nel limite di basse energie, $k \ll 1/d$, possiamo porre $\exp i(\mathbf{k}-\mathbf{k}\ ) \to 1$, quindi troviamo che $f(\theta)$ (di conseguenza, la sezione d'urto) è indipendente da θ: l'urto avviene puramente in onda S.

ii) Nel limite opposto di alte energie, $k \gg 1/d$, il fattore esponenziale è cruciale. Da $|\mathbf{k} - \mathbf{k} \,| = 2k\sin(\theta/2)$ vediamo che la sezione d'urto è concentrata a piccolo angolo. La particella è diffusa predominantemente in avanti.

Esercizio Calcolare la sezione d'urto differenziale in approssimazione di Born, nel caso di potenziale,

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & \text{se } r < a, \\ 0, & \text{se } r \geq a \end{cases} \tag{18.45}$$

e verificare gli aspetti discussi sopra.

18.4. Scattering Coulombiano; formula di Rutherford

La diffusione di due particelle cariche (con e e e) causata dalle interazioni Coulombiane

$$V(r) = \frac{ee}{r}, \tag{18.46}$$

rappresenta un caso particolare. Da un lato, la sezione d'urto totale, integrata per l'angolo solido completo, risulta infinita, dovuto al fatto che le interazioni Coulombiane hanno il raggio d'azione infinito; per lo stesso motivo il metodo di sfasamenti risulta non molto utile. D'altra pate, le proprietà particolari del potenziale Coulombiano fanno sì che il problema d'urto (come del resto quello dello stato legato) è esattamente solubile.

Per vedere la specificità del presente caso, consideriamo l'andamento delle funzione d'onda ψ per un potenziale generico a simmetria centrale, $U(r)$: l'equazione di Schrödinger è

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi. \tag{18.47}$$

Sviluppando ψ in onde parziai,

$$\psi(r,\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\chi_\ell(r)}{r} P_\ell(\cos\theta), \tag{18.48}$$

si ha l'equazione radiale,

$$\chi_\ell + \{k^2 - V(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\}\chi_\ell = 0, \tag{18.49}$$

dove

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}; \quad V(r) = \frac{2\mu U(r)}{\hbar^2}. \tag{18.50}$$

Se supponiamo che $V(r)$ si annulli sufficientemente presto a $r \to \infty$ si avrà

$$\chi_\ell(r) \sim e^{\pm ikr}. \tag{18.51}$$

Poniamo allora

$$\chi_\ell(r) = \text{cost. } e^{\pm ikr} \exp \int_a^r dr \;\; f_\ell(r\;), \tag{18.52}$$

e sostituiamo questa nell'equazione radiale. Si trova che f_ℓ soddisfa alla relazione

$$f_\ell + f_\ell^2 \pm 2ikf_\ell = V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \equiv W_\ell(r). \tag{18.53}$$

Perciò

$$f_\ell(r) \sim r^{-s}, \quad \text{se} \quad W_\ell(r) \sim r^{-s}, \; (s > 0). \tag{18.54}$$

Segue dunque che se $s > 1$,

$$\exp \int_a^r dr \;\; f_\ell(r\;) \to \text{cost.}, \quad \chi_\ell(r) \to \text{cost. } e^{\pm ikr}, \tag{18.55}$$

e la forma più generale della soluzione radiale è

$$\chi_\ell(r) \sim \sin(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell), \tag{18.56}$$

in termini di sfasamento costante δ_ℓ.

Se invece $s = 1$ (caso Coulombiano) l'andamento asintotico non è un'onda sferica libera, ma contiene una modifica logaritmica nella fase (vedi la (18.52)). Nel campo Coulombiano la funzione d'onda non diventa mai quella libera, qualunque sia la distanza dal centro della diffusione. In questo senso, le interazioni Coulombiane hanno il raggio d'azione infinito. Questo fatto, per fortuna, non ci impedirà di determinare la sezione d'urto.

Introduciamo le coordinate paraboliche, ξ, η, ϕ tali che

$$\xi \equiv r + z; \quad \eta = r - z; \quad \phi = \tan^{-} \frac{y}{x}; \tag{18.57}$$

l'inverso è

$$x = \sqrt{\xi\eta} \cos\phi; \quad y = \sqrt{\xi\eta} \sin\phi; \quad z = \frac{\xi - \eta}{2}; \quad r = \frac{\xi + \eta}{2}. \tag{18.58}$$

Il Laplaciano è

$$\Delta = \frac{4}{\xi + \eta} [\frac{\partial}{\partial\xi} \xi \frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta} \eta \frac{\partial}{\partial\eta}] + \frac{1}{\xi\eta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}, \tag{18.59}$$

per cui l'equazione di Scrödinger in queste coordinate diventa:

$$\frac{4}{\xi+\eta}[\frac{\partial}{\partial\xi}\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\partial}{\partial\eta}\eta\frac{\partial}{\partial\eta}]\psi+\frac{1}{\xi\eta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\psi+\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-\frac{2ee}{\xi+\eta})\psi=0. \tag{18.60}$$

Il secondo termine può essere trascurato, visto la simmetria del problema (potendo limitarci alle soluzioni indipendenti da ϕ).

Per semplicità della scrittura, poniamo d'ora in poi

$$\mu=\hbar=1. \tag{18.61}$$

Queste costanti dimensionali saranno ripristinate alla fine del calcolo. L'equazione può essere risolta con la separazione delle variabili,

$$\psi(\xi,\eta)=f_1(\xi)\,f_2(\eta). \tag{18.62}$$

Infatti, la soluzione si avrà se le equazioni

$$(\frac{\partial}{\partial\xi}\xi\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{k^2}{4}\xi-\beta_1)f_1(\xi)=0, \tag{18.63}$$

$$(\frac{\partial}{\partial\eta}\eta\frac{\partial}{\partial\eta}+\frac{k^2}{4}\eta-\beta_2)f_2(\eta)=0, \tag{18.64}$$

con

$$\beta_1+\beta_2=ee\ , \tag{18.65}$$

sono soddisfatte, come è facile verificare.

Consideriamo prima il caso ripulsivo, $ee\ >0$. Si può porre in questo caso

$$ee\ =1, \tag{18.66}$$

visto che ee ha una dimensione indipendente da quelle di massa μ e di $\hbar$. In altre parole, il fattore ee potrà essere ricuperato alla fine dell'analisi, senza ambiguità alcuna.

La condizione al contorno appropriato al problema è

$$\psi\sim e^{ikz},\quad z<0,\ r\to\infty. \tag{18.67}$$

In termini di $\xi,\ \eta$ tale condizione corrisponde a

$$\psi\sim e^{ik(\xi-\eta)/2},\quad \eta\to\infty,\ \forall\xi. \tag{18.68}$$

Il fatto che questo comportamento sia valido per qualsiasi ξ significa che

$$f_1(\xi) = e^{ik\xi/2}, \quad \forall \xi, \tag{18.69}$$

mentre

$$f_2(\eta) \to e^{-ik\eta/2}, \quad \eta \to \infty. \tag{18.70}$$

Si vede immediatamente che la (18.63) è soddisfatta dalla (18.69), se

$$\beta_1 = \frac{ik}{2}. \tag{18.71}$$

L'equazione per f_2 risulta dunque ($\beta_2 = 1 - \beta_1 = 1 - ik/2$):

$$(\frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{k^2}{4}\eta - 1 + \frac{ik}{2}) f_2(\eta) = 0. \tag{18.72}$$

Visto l'andamento (18.70) poniamo

$$f_2(\eta) = e^{-ik\eta/2}\, w(\eta); \tag{18.73}$$

l'equazione per W è

$$\eta w \ \ + (1 - ik\eta) w \ \ - w = 0. \tag{18.74}$$

Introduciamo ora una nuova variabile e la corrispondente notazione,

$$\eta_1 \equiv ik\eta, \quad \dot{w} \equiv \frac{d}{d\eta_1} w, \tag{18.75}$$

ecc., l'equazione da risolvere è

$$\eta_1 \ddot{w} + (1 - \eta_1)\dot{w} + \frac{i}{k} w = 0. \tag{18.76}$$

Questa equazione risulta una equazione ipergeometrica degenere (o confluente), normalmente scritta come

$$z \frac{d^2 \Phi}{dz^2} + (\gamma - z) \frac{d\Phi}{dz} - \alpha \Phi = 0, \tag{18.77}$$

di cui le soluzioni sono *funzioni ipergeometriche degeneri*,

$$\Phi(\alpha, \gamma; z). \tag{18.78}$$

Tra le due soluzioni indipendenti, quella regolare a $z = 0$ ha lo sviluppo (vedi, per es. Gradshtein-Ryshik)

$$\Phi^{(reg)}(\alpha, \gamma; z) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\alpha + \ell)\, \Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)\, \Gamma(\gamma + \ell)\, \ell!} z^{\ell}. \tag{18.79}$$

La soluzione per w è

$$w(\eta_1) = w(ik\eta) = \Phi^{(reg)}(-i/k, 1; ik\eta); \tag{18.80}$$

la funzione d'onda completa è dunque

$$\psi = f_1(\xi)\, f_2(\eta) = e^{ik(\xi-\eta)/2}\Phi(-i/k, 1; ik\eta). \tag{18.81}$$

L'andamento asintotico della funzione d'onda può essere determinato a questo punto usando il noto sviluppo asintotico di $\Phi^{(reg)}(\alpha, \gamma; z)$:

$$\begin{aligned}\Phi^{(reg)}(\alpha, \gamma; z) &= \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha}\{1 - \frac{\alpha(\alpha-\gamma+1)}{z} + \ldots\} \\ &+ \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\alpha)}e^z\, z^{\alpha-\gamma}\{1 + \frac{\gamma-\alpha)\,(1-\alpha)}{z} + \ldots\}. \end{aligned}\tag{18.82}$$

Si ha, per $\eta \to \infty$,

$$\begin{aligned}\psi &\sim e^{ik(\xi-\eta)/2}[\frac{1}{\Gamma(1+i/k)}(-ik\eta)^{i/k}(1 + \frac{1}{ik^3\eta} + \ldots) + \frac{1}{\Gamma(-i/k)}e^{ik\eta}(ik\eta)^{-i/k-1}] \\ &= e^{ik(\xi-\eta)/2}[(1+O(1/\eta))e^{(i/k)\log|k\eta|} - \frac{(i/k)\,\Gamma(1+ik)}{\Gamma(1-ik)}\frac{e^{-(i/k)\log k\eta}}{ik\eta}\cdot e^{ik\eta}]. \end{aligned}\tag{18.83}$$

Nell'ultimo membro la costante $c = e^{\pi/2k}/\Gamma(1+i/k)$ è stata eliminata cambiando opportunatamente la normalizzazione della funzione d'onda. (Si ricordi che nei problemi d'urto, ci interessa soltanto il rapporto tra le densità di corrente, incidente e finale.) Ritornando alle variabili originali troviamo per la funzione d'onda asintotica:

$$\psi \simeq e^{ikz+(i/k)\log kz} + \frac{f(\theta)}{r}e^{ikr-(i/k)\log 2kr}, \tag{18.84}$$

dove

$$f(\theta) = -\frac{1}{2k^2\sin^2(\theta/2)}e^{-(2i/k)\log\sin(\theta/2)}\,\frac{\Gamma(1+i/k)}{\Gamma(1-i/k)}. \tag{18.85}$$

Come è stato già anticipato, la funzione d'onda asintotica non ha l'andamento normale (18.7), dovuto al fatto che le interazioni Coulombiane hanno il raggio d'azione infinito. Tuttavia, non c'è nessuna difficoltà nell'identificare nel primo termine della (18.84) l'onda incidente distorto, e nel secondo l'onda sferica finale anche essa distorta dalla fase logaritmica.

Si trova così la sezione d'urto elastica,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{4k^4\,\sin^4(\theta/2)} = \frac{\mu^2 e^2 e^{\prime\,2}}{4k^4\hbar^4\sin^4(\theta/2)}, \tag{18.86}$$

dove nell'ultimo membro le costanti dimensionali sono state ripristinate. (**Esercizio**: verificate la dimensione di questa formula.)

Questa formula coincide (!) con la sezione d'urto classica della diffusione Coulombiana, *formula di Rutherford*. Tale coincidente è una conseguenza delle proprietà peculiari del potenziale Coulombiano: pertanto non è da aspettarsi nel caso più generale.

Non è necessario ripetere l'analisi nel caso del potenziale Coulombiano attrattivo (con $ee\ < 0$). Infatti, ponendo

$$ee\ = -1, \quad (\beta_1 + \beta_2 = -1), \tag{18.87}$$

invece della (18.66), notiamo che l'equazione per w per il caso attrattivo, w_{attr}, è identico al coniugato complesso di quella per il caso ripulsivo, la (18.74), a parte la sostituzione $\eta \to -\eta$. La soluzione è perciò

$$w_{attr}(\eta) = w^*_{ripul}(-\eta), \tag{18.88}$$

i.e., per l'ampiezza di diffusione si ha

$$f_{attr}(\theta) = -f_{ripul}(\theta)^* = \frac{1}{2k^2 \sin^2(\theta/2)} e^{(2i/k)\log\sin(\theta/2)} \frac{\Gamma(1-i/k)}{\Gamma(1+i/k)}. \tag{18.89}$$

Infine, la sezione d'urto è identica al caso ripulsivo, e coincide con la formula di rutherford,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)_{attr}|^2 = \frac{\mu^2 e^2 e^{\ 2}}{4k^4\hbar^4 \sin^4(\theta/2)}. \tag{18.90}$$

Anche questo aspetto - l'uguaglianza della sezione d'urto Coulombiana nei casi di forze attrattive e ripulsive - è come in Meccanica di Newton.

I poli semplici dell'ampiezza a

$$1 - \frac{i}{k} = -m, \quad m = 0, 1, 2, \ldots, \tag{18.91}$$

hanno un significato fisico preciso. I valori dell'energia corrispondenti a questi poli sono

$$E = \frac{k^2}{2} = -\frac{1}{2(m+1)^2}, \quad m = 0, 1, 2, \ldots; \tag{18.92}$$

questi non sono altri che i livelli di Bohr dell'atomo di idrogeno! (**Esercizio**: ripristinare le costanti dimensionali in questa formula, e verificare che essa coincide con la formula (10.77).) La funzione d'onda ha l'andamento asintotico,

$$\sim r^m e^{ikr} \sim r^m e^{-r/(m+1)}, \tag{18.93}$$

anche esso in accordo con la funzione d'onda dell'atomo di idrogeno. (**Esercizio**: perché non vale lo stesso discorso nel caso ripulsivo?)

18.5. Scattering di particelle identiche

Consideriamo ora la diffusione elastica tra due particelle identiche. Innanzitutto prendiamo in esame il caso di due bosoni identici di spin zero. La funzione d'onda deve essere simmetrica per scambio di due particelle, perciò simmetrica per $\mathbf{r} \leftrightarrow -\mathbf{r}$. La funzione d'onda avrà la forma asintotica,

$$\psi \simeq e^{ikz} + e^{-ikz} + \frac{e^{ikr}}{r}(f(\theta) + f(\pi - \theta)). \tag{18.94}$$

La sezione d'urto dunque in questo caso è

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2. \tag{18.95}$$

I termini di interferenze rappresentano un tipico effetto quantistico, assente in Meccanica Classica. Per esempio, la sezione d'urto a $\theta = \pi/2$ è:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}|^{ident}_{\theta=\pi/2} = 4|f(\pi/2)|^2 = 4 \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}|^{dist}_{\theta=\pi/2} : \tag{18.96}$$

quattro volte quella che ci si aspetta nel caso di due particelle distinte (supponendo che tutti gli altri aspetti del problema, le interazioni, la cinematica, ecc., siano identici in due casi). In Meccanica Classica la relazione sarebbe

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}|^{ident}_{\theta=\pi/2} = 2 \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}|^{dist}_{\theta=\pi/2}, \tag{18.97}$$

poiché la particella osservata può essere o la particella 1 o particella 2, che va sommata nel caso di due particelle identiche.

Nel caso particolare di diffusione Coulombiana (per es., la particella α contro α, di massa m) la sezione d'urto è data da (*formula di Mott*):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mv^2}\right)[\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} + \frac{2\cos(\frac{e^2}{\hbar v}\log\tan^2(\theta/2))}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)}]. \tag{18.98}$$

Nei casi di scattering tra due fermioni identici - per esempio di spin 1/2 - la funzione d'onda orbitale deve essere o simmetrica o antisimmetrica, secondo se lo spin totale del sistema è 1 o 0. Infatti, secondo la statistica di Fermi-Dirac,

$$S_{tot} = 1 \quad \rightarrow \quad \chi_{spin} = simm \quad \rightarrow \quad \psi^{orb}(-\mathbf{r}) = -\psi^{orb}(\mathbf{r});$$

$$S_{tot} = 0 \quad \rightarrow \quad \chi_{spin} = antisim \quad \rightarrow \quad \psi^{orb}(-\mathbf{r}) = +\psi^{orb}(\mathbf{r}); \tag{18.99}$$

di modo che la funzione d'onda totale sia antisimmetrica.

Se il fascio non è polarizzato, ciascuno dei fermioni incidenti ha la probabilità 1/2 di essere nello stato $|\uparrow\rangle$ e l'altrettanta pobabilità di essere $|\downarrow\rangle$. (La targhetta può essere polarizzata o meno). Lo spin totale prende il valore 1 nei 3/4 dei casi, e 0 nei 1/4 dei casi, come si vede da un semplice conteggio dei numero di stati. Segue che la sezione d'urto in tal caso è data da

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4}\,|f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2 + \frac{3}{4}\,|f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2, \tag{18.100}$$

dove $f(\theta)$ è l'ampiezza di scattering per due fermioni non identici (con le condizioni altrimenti identiche). In particolare, per lo scattering Coulombiano (per es., protone contro protone; elettrone contro elettrone, ecc.) la sezione d'urto è data da:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{mv^2}\right)[\frac{1}{\sin^4(\theta/2)} + \frac{1}{\cos^4(\theta/2)} - \frac{2\cos(\frac{e^2}{\hbar v}\log\tan^2(\theta/2))}{\sin^2(\theta/2)\cos^2(\theta/2)}]. \tag{18.101}$$

Si osservi che si ha in questo caso, per la diffusione a 90 gradi,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}|^{ident}_{\theta=\pi/2} = \frac{1}{2}\frac{d\sigma}{d\Omega}|^{dist}_{\theta=\pi/2}\,: \tag{18.102}$$

la sezione d'urto è la metà rispetto al caso di due fermioni distinti. Tale soppressione parziale della diffusione a 90 gradi, effetto tipico sdi interferenza quantistica, è stata confermata sperimentalmente subito dopo la scoperta della Meccanica Quantistica (E.J. Williams, Proc. Roy. Soc. A128(1930) 459).

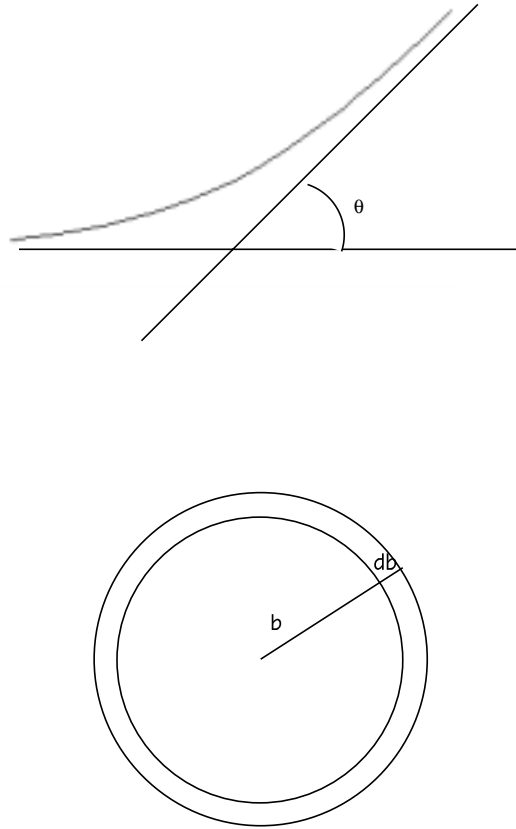



Figure 16: Diffusione elastica

19. Disuguaglianze di Bell, Disuguaglianza di CHSH e Quantum Entanglement

19.1. Problema

L'aspetto probabilistico della meccanica quantistica, nonstante innumereboli verifiche sperimentali, ci produce tuttora un certo senso di inquietudine. Il paradosso di Einstein-Podolsky-Rosen è stato infatti proposto per "dimostrare" che la meccanica quantistica non poteva essere una teoria completa, ma che essa doveva essere completata da variabili addizionali, di modo che la natura probabilistica della predizione della Meccanica Quantistica fosse dovuta alla media statistica su queste variabili (dette *variabili nascoste*). Le ipotesi fondamentali del loro argomento sono la località

e la causalità.

J.S. Bell ha formulato l'idea delle variabili nascoste matematicamente, ed ha dimostrato che, indipendentemente dalla natura delle variabili nascoste, tale teoria non può riprodurre completamente le predizioni della meccanica quantistica.

Le verifiche sperimentali successivamente escogitate hanno confermato l'esattezza delle predizioni della meccanica quantistica, escludendo così qualsiasi tipo di teorie con variabili nascoste.

L'esempio considerato da Bell (**Physics** 1 (1964) p.195) è quello di un sistema di due spin $\frac{1}{2}$, in uno stato di singoletto, $S_{tot} = 0$,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\,|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle], \tag{19.1}$$

dove $s_z|\uparrow\rangle = \frac{1}{2}|\uparrow\rangle$, etc. Supponiamo che le due particelle A, B siano i prodotti di decadimento di una particella parente con $J = 0$ e che le particelle A, B viaggino in due direzioni opposte, di modo tale che la misura eseguita sulla particella A non può influenzare il risultato della misura fatta sulla particella B (o vice versa). Supponiamo inoltre che gli osservatori A e B misurino la componente di spin A o B, i.e., $(\mathbf{a}\cdot\sigma_A)$, $(\mathbf{b}\cdot\sigma_B)$, dove $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ sono due versori arbitrari.

Prima consideriamo il caso particolare, $\mathbf{a} = \mathbf{b}$. La misura di $(\mathbf{a}\cdot\sigma_A)$, dà o $+1$ o -1 come risultato. Supponiamo che la misura della quantità $(\mathbf{a}\cdot\sigma_B)$, sia fatta immediatamente dopo quella di A. Nel caso $(\mathbf{a}\cdot\sigma_A) = 1$ il risultato di $(\mathbf{a}\cdot\sigma_B)$, è predetto con certezza ad essere -1, e vice versa. Visto che la misura a A non può influenzare dinamicamente quella di B per ipotesi (la località e la causalità), sembrerebbe che tale predittività del risultato di singole misure contradisca con il principio della meccanica quantistica, secondo il quale il risultato dovrebbe essere ± 1, con *probabilità* $\frac{1}{2}$ per ciascuno. L'unica via di uscita sembrerebbe che in realtà le cose siano "predeterminate": l'aspetto probabilistico della predizione della meccanica quantistica sarebbe dovuto alla mancanza della conoscenza - nel senso classico - del processo microscopico. Perciò la meccanica quantistica dovrebbe essere sostituito da una teoria più completa, con delle variabili addizionali, di modo che le predizioni probablistiche della meccanica quantistica seguono come legge statistica su quese ultime.

Questa argomentazione in realtà non è corretta. Infatti, visto che i due eventi (le misure di A e di B) non possono essere collegati causalmente, anche l'informazione

che riguarda i risultati della misura di A risulta inutile (o meglio, inutilizzabile) per l'osservatore B. Infatti, non avendo accesso ai risultati di A (almeno non immediatamente prima della misura), l'osservatore B troverebbe semplicemente per la metà delle volte il risultato $+1$ e per l'altra metà delle volte -1, in accordo con la predizione standard della meccanica quantistica. Inoltre, il concetto della successione cronologica dei due eventi non è un concetto relativisticamente invariante. Secondo la teoria della relatività speciale, si può realizzare una situazione di modo che sia A che B vede, nel loro rispettivo sitema di riferimento, la propia misura anticedente alla misura dell'altro osservatore. In questo caso l'impostazione del "paradosso" stesso non avrebbe senso.

Resta tuttavia il fatto che, paragonando le registrazioni delle successive misure fatte a A con quelle fatte a B, si può *a posteriori* verificare la *correlazione* tra i risultati dei due esperimenti. Secondo la meccanica quantistica una successione di risultati ad A, $(++-+--\ldots)$, dovrebbe essere accompagnato dalla successione $(--+-++\ldots)$, trovata a B: le due serie di risultati sono perfettamente correlate. Naturalmente questa predizione della meccanica quantistica è verificata sperimentalmente.

Dal punto di vista filosofico la situazione appare infatti un po' paradossale. Per l'osservatore B, la successione $(--+-++\ldots)$, appare completamente casuale. Ogni misura dà il risultato o 1 o -1, con probabilità $\frac{1}{2}$ ciascuno, la funzione d'onda essendo la (19.1) prima della misura. Se si dovesse considerare il collasso della funzione d'onda [2] dovuta ad ogni misura a B, per es.

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[\,|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \Longrightarrow |\downarrow\uparrow\rangle, \tag{19.2}$$

come processo fisico (che avviene attorno al punto B in un determinato momento), la predizione della meccanica quantistica implicherebbe che la misura fatta al punto B induce istantaneamente il collasso della funzione d'onda anche al punto A. Il che sarebbe una violazione grossolana della località delle interazioni e della causalità.

Nel caso in cui i due apparecchi à la Stern-Gerlach sono orientati in maniera generica, i risultati delle misure a B non saranno più univocamente determinati da quelli delle misure fatte a A. Per es., la successione di risultati ad A $(++-+--\ldots)$ potrebbe essere accompagnata da $(+-++-+\ldots)$ con assenza apparente delle correlazioni tra le due. In questo caso, dunque, non ci sono contraddizioni?

[2] Erwin Schrödinger disse: "If we should go on with this dammned wave function collapse, then I'm sorry that I ever got involved".

Il fatto è che la meccanica quantistica dà una precisa predizione sulla media della correlazione tra le due serie di misure, per generico orientamento relativo di **a** e **b**. Se definiamo la correlazione spin-spin,

$$F(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle (\mathbf{a} \cdot \sigma_A)\,(\mathbf{b} \cdot \sigma_B) \rangle = \overline{R(\mathbf{a} \cdot \sigma_A) R(\mathbf{b} \cdot \sigma_B)}, \tag{19.3}$$

dove $R(\mathbf{a} \cdot \sigma_A) = \pm 1$ e $R(\mathbf{b} \cdot \sigma_B) = \pm 1$ rappresentano i possibili risultati delle misure, la meccanica quantistica predice che ci sia una correlazione tra le due registrazioni,

$$\text{M.Q.:} \qquad F(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \langle (\mathbf{a} \cdot \sigma_A)\,(\mathbf{b} \cdot \sigma_B) \rangle = -(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = -\cos\theta, \tag{19.4}$$

(*dimostratelo*) dove θ è l'angolo tra **a** e **b**. **Il problema è perciò ben definito, indipendente da qualsiasi questione filosofica: è capace una teoria di tipo con le variabili nascoste, riprodurre esattamente il risultato della meccanica quantistica, Eq.(19.4)?**

19.2. Dimostrazione

La dimostrazione che la risposta è negativa, è stata data da J.S. Bell (1960). Siano

$$A(\mathbf{a}, \lambda) = \pm 1, \qquad B(\mathbf{b}, \lambda) = \pm 1 \tag{19.5}$$

la predizione per $R(\mathbf{a} \cdot \sigma_A)$ e $R(\mathbf{b} \cdot \sigma_B)$, rispettivamente, di una teoria con variabili nascoste $\{\lambda\}$. Naturalmente teorie che predicono i risultati diversi da ± 1 possono essere esclusi, visto che tale è un fatto empirico.

La correlazione spin-spin è dato, in questa teoria da

$$\text{Teo. Var. Nasc:} \qquad F(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, A(\mathbf{a}, \lambda)\, B(\mathbf{b}, \lambda), \tag{19.6}$$

dove $\mathcal{P}(\lambda)$ è la probabilità statistica per vari valori di λ, con [3]

$$\mathcal{P}(\lambda) \geq 0, \quad \forall \lambda, \qquad \int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda) = 1. \tag{19.7}$$

Inoltre, per garantire che questo modello riproduca il risultato della meccanica quantistica per il caso particolare, $\mathbf{a} = \mathbf{b}$, possiamo porre

$$B(\mathbf{a}, \lambda) = -A(\mathbf{a}, \lambda) \tag{19.8}$$

[3] Tutte le formule saranno scritte con una variabile λ, ma la generalizzazione ai casi con più variabili è immediata.

per cui

$$F(\mathbf{a},\mathbf{b}) = -\int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, A(\mathbf{a},\lambda)\, A(\mathbf{b},\lambda). \tag{19.9}$$

Ora consideriamo

$$\begin{aligned} & F(\mathbf{a},\mathbf{b}) - F(\mathbf{a},\mathbf{c}) \\ = & -\int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, [\, A(\mathbf{a},\lambda)\, A(\mathbf{b},\lambda) - A(\mathbf{a},\lambda)\, A(\mathbf{c},\lambda)\,] \\ = & \int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, A(\mathbf{a},\lambda)\, A(\mathbf{b},\lambda)\, [\, A(\mathbf{b},\lambda)\, A(\mathbf{c},\lambda) - 1\,], \end{aligned} \tag{19.10}$$

perciò

$$\begin{aligned} & |F(\mathbf{a},\mathbf{b}) - F(\mathbf{a},\mathbf{c})| \le \int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, (1 - A(\mathbf{b},\lambda)\, A(\mathbf{c},\lambda)\,) \\ = & \; 1 + F(\mathbf{b},\mathbf{c}). \end{aligned} \tag{19.11}$$

Dunque in qualsiasi teoria con delle variabili nascoste, la correlazione spin-spin soddisfa la disuguaglianza,

$$|F(\mathbf{a},\mathbf{b}) - F(\mathbf{a},\mathbf{c})| \le 1 + F(\mathbf{b},\mathbf{c}). \tag{19.12}$$

(*Disuguaglianza di Bell*). Si vede facilmente che la meccanica quantistica viola tale relazione. Se $\mathbf{a}$ è in una generica direzione e $\mathbf{b} \simeq \mathbf{c}$, il primo membro della (19.12) sarà dell'ordine di $O(|\mathbf{b}-\mathbf{c}|)$: di conseguenza la funzione $F(\mathbf{b},\mathbf{c})$ non può essere al minimo stazionario e uguale a -1, poiché in questo caso il secondo membro sarebbe dell'ordine di $O((\mathbf{b}-\mathbf{c})^2)$. Visto che in meccanica quantistica, la funzione di correlazione spin-spin è $F(\mathbf{a},\mathbf{b}) = -(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b})$ e ha il minimo stazionario ad $\mathbf{a} = \mathbf{b}$, concludiamo che nessuna teoria del tipo (19.9) può riprodurre le predizioni della meccanica quantistica per tutte le scelte di $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$.

Bell ha dimostrato che è possibile costruire un modello di una teoria con variabili nascoste, se tal modello dovesse riprodurre il risultato della meccanica quantistica soltanto per particolare configurazioni di $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$, per es. $\mathbf{a} = \mathbf{b}$, $\mathbf{a} = -\mathbf{b}$, o $\mathbf{a} \perp \mathbf{b}$. È l'impossibilità che tale modello "imiti" perfettamente la predizioni della meccanica quantistica per tutte le scelte di $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$, che esclude teorie di questo genere come teorie fisiche.

La correlazione tra le due particelle che non possono interagire né nel presente né in futuro, ma che sono interagite nel passato, come nell'esempio di due elettroni, è caratteristica tipica di tutti i sistemi quantistici. Questa correlazione, sperimentalmente

osservata e perfettamente in accordo con la predizione della meccanica quantistica, ma che non può essere riprodotta da nessun tipo di teoria con variabili statistiche classiche addizionnali, è nota come "Quantum Entanglement".

19.3. Coppie di fotoni correlati

Si può fare un'analisi molto analoga con una coppia di fotoni, invece di elettroni. Consideriamo un atomo in uno stato eccitato con $J = 0$, che decade con due successive transizioni a dipolo elettrico,

$$(J = 0) \rightarrow (J = 1) \rightarrow (J = 0), \tag{19.13}$$

processo chiamato cascata atomica SPS. Se i due fotoni sono osservati in direzioni opposte, essi avranno la stessa polarizzazione. Infatti, gli stati iniziali e finali dell'atomo sono ambedue invarianti per rotazioni tridimensionali. Segue che anche lo stato di due fotoni deve essere invariante. Se indichiamo con

$$|x\rangle|x\rangle, \quad |x\rangle|y\rangle, \quad |y\rangle|x\rangle, \quad |y\rangle|y\rangle, \tag{19.14}$$

i quattro possibili stati di polarizzazioni lineari dei due fotoni, soltanto le due combianzioni lineari

$$\psi_+ = \frac{|x\rangle|x\rangle + |y\rangle|y\rangle}{\sqrt{2}}, \qquad \psi_- = \frac{|x\rangle|y\rangle - |y\rangle|x\rangle}{\sqrt{2}}, \tag{19.15}$$

sono invarianti per rotazioni attorno all'asse z (la direzione dell'impulso di uno dei fotoni). Visto che le interazioni elettromagnetiche sono invarianti per parità, si trova che la funzione d'onda corretta dei due fotoni in questo sistema è $\psi_+ = \frac{|x\rangle|x\rangle+|y\rangle|y\rangle}{\sqrt{2}}$.

La misura della polarizzazione e i possibili risultati per un fotone sono descritti dall'operatore

$$P_1 = |x\rangle\langle x| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; \tag{19.16}$$

che misura la polarizzazione lineare nella direzione x, con il risultato 1 o 0. (Vedi la (6.110)), o da

$$P_2 = |y\rangle\langle y| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{19.17}$$

che misura la polarizzazione lineare nella direzione y, o più in generale da

$$P_\theta = (|x\rangle \cos\theta + |y\rangle \sin\theta)(\langle x| \cos\theta + \langle y| \sin\theta) = \begin{pmatrix} \cos^2\theta & \cos\theta\sin\theta \\ \cos\theta\sin\theta & \sin^2\theta \end{pmatrix}. \tag{19.18}$$

che misura la polarizzazione lineare nella direzione $(\cos\theta,\, \sin\theta,\, 0)$. Gli autovalori di questi operatori sono 1 o 0. Introdurremo operatori associati

$$\Sigma_\theta \equiv 2P_\theta - 1, \qquad \Sigma_{1,2} \equiv 2P_{1,2} - 1 \tag{19.19}$$

con autovalori ± 1.

Se i due osservatori misurassero la stessa polarizzazione, per es., Σ_1, le due registrazioni saranno perfettamente correlati, per es., $A : (+ + - - - + \ldots)$ e $B : (+ + - - - + \ldots)$. Lo stesso vale se i due polarizzatori sono messi nella stessa direzione $(\cos\theta,\, \sin\theta,\, 0)$. Se invece i due osservatori misurano la polarizzazione in due direzioni generiche $A : (\cos\theta,\, \sin\theta,\, 0)$ e $B : (\cos\theta',\, \sin\theta',\, 0)$, allora la predizione della meccanica quantistica per la correlazione

$$F(\theta, \theta') = \overline{R(\Sigma_\theta) R(\Sigma_{\theta}\ )} \tag{19.20}$$

è

$$\langle \psi_+ | \Sigma_\theta \otimes \Sigma_\theta\ | \psi_+ \rangle = \cos 2(\theta - \theta'). \tag{19.21}$$

L'argomento di Bell si applica esattamente (quasi) così com'è, alla correlazione $F(\theta, \theta')$:

$$F(\theta, \theta') = \int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, A(\theta, \lambda)\, A(\theta', \lambda), \qquad A(\theta, \lambda) = \pm 1. \tag{19.22}$$

Perciò in una teoria qualsiasi con le variabili nascoste, si avrà la disuguaglianza,

$$|F(\theta, \theta') - F(\theta, \theta'')| \leq 1 - F(\theta'', \theta'). \tag{19.23}$$

Tale disuguagliaza è violata dalla meccanica quantistica per generica scelta di $\theta, \theta', \theta''$.

Esercizio Dimostrare che la disuguagliaza di Bell (19.23) è violata dalla meccanica quantistica (19.21), per es. per $\theta - \theta' = \theta' - \theta'' = \frac{\pi}{6}$.

La disuguaglianza di Bell può essere generalizzata. Una combinazione delle funzioni di correlazione,

$$F(\theta_1, \theta_2) + F(\theta_3, \theta_2) + F(\theta_1, \theta_4) - F(\theta_3, \theta_4) \tag{19.24}$$

è data, secondo una teoria con variabili nascoste, dall'espressione

$$\int d\lambda\, \mathcal{P}(\lambda)\, [\, (A(\theta_1, \lambda) +\ A(\theta_3, \lambda))\, A(\theta_2, \lambda) + (A(\theta_1, \lambda) -\ A(\theta_3, \lambda))\, A(\theta_4, \lambda)\,]. \tag{19.25}$$

Ma l'espressione tra la parentesi quadrata di (19.25) è sempre ± 2, poiché se $A(\theta_1, \lambda) = A(\theta_3, \lambda)$ il primo termine è ± 2 mentre se $A(\theta_1, \lambda) = -A(\theta_3, \lambda)$ il secondo termine è ± 2. Segue perciò (disugualgianza di CHSH)

$$|\, F(\theta_1, \theta_2) + F(\theta_3, \theta_2) + F(\theta_1, \theta_4) - F(\theta_3, \theta_4)\, | \leq 2. \tag{19.26}$$

È facile verificare che la meccanica quantistica viola tale disuguaglianza, in generale.

Appendix A: Alcune Costanti di Natura e di Conversione di Unità

Massa dell'elettrone $m_e = 9.109534 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{gr} = 0.5109991\,\mathrm{MeV}/c^2$

Massa del protone $m_p = 1.672623 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{gr} = 938.2723\,\mathrm{MeV}/c^2$

Massa della terra $M_\oplus = 5.977 \cdot 10^{27}\,\mathrm{gr}$

Massa del sole $M_\odot = 1.989 \cdot 10^{33}\,\mathrm{gr}$

Costante di Planck $h = 6.626176 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{erg} \cdot \mathrm{sec}$

$$\hbar = h/2\pi = 1.0545887 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{erg} \cdot \mathrm{sec}$$

Costante di Planck per c $\hbar c = 197.327\ \mathrm{MeV} \cdot \mathrm{fm}, \quad 1\ \mathrm{fm} = 10^{-13}\ \mathrm{cm}$

Carica elettrica dell'elettrone (minus) $e = 4.803242 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{esu}\,(\mathrm{gr}^{1/2}\mathrm{cm}^{3/2}/\mathrm{sec})$

$= 1.6021892 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C} \qquad 1\mathrm{C} = c \cdot 10^{-1} e$

Velocità della luce nel vuoto $c = 2.99792458 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm/sec}$ (def.)

Costante di struttura fine $e^2/\hbar c = 1/137.0359895$

Raggio di Bohr $r_B = \hbar^2/m_e e^2 = 0.529177 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm} = 0.529177\,\text{Å}$

Raggio classico dell'elettrone $e^2/m_e c^2 = 2.81794092 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}$

Lunghezza Compton dell'elettrone $\hbar/m_e c = 3.86159323 \cdot 10^{-11}\mathrm{cm}$

Costante di Boltzman $k = 1.380658 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J} \cdot K^{-1} = 1.380658 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{erg}\,K^{-1}$

Costante di Newton $G_N \simeq 6.67 \cdot 10^{-8}\mathrm{cm}^3\mathrm{gr}^{-1}\mathrm{sec}^{-2}$;

Unità di energia $1\,\mathrm{eV} = 1.602177 \cdot 10^{-19}\mathrm{J} = 1.602177 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{erg}$

$1\,\mathrm{MeV} = 1.602177 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{J} = 1.602177 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{erg}; \quad 1\,\mathrm{GeV} = 10^3\,\mathrm{MeV}$

Energia di Rydberg $me^4/2\hbar^2 = 13.605698\,\mathrm{eV} = 2.17987 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{erg}$

Costante di Avogadro $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}\,/\,\mathrm{mol}$

Anno solare $3.1558 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}$

Appendix B: Calcolo Variazionale

Teorema 6 *Se*

$$\int_{t_1}^{t_2} dt\, \eta(t) F(t) = 0, \tag{B.1}$$

dove $F(t)$ è una funzione continua in (t_1, t_2); $\eta(t)$ è una funzione qualsiasi continua insieme alla sua prima derivata nello stesso intervallo, tale che $\eta(t_1) = \eta(t_2) = 0$, allora

$$F(t) = 0, \quad t_1 \leq t \leq t_2. \tag{B.2}$$

Dimostrazione. Supponiamo, per assurdo, che $F(t_0) > 0; \quad t_1 < t_0 < t_2$. Siccome la funzione F è continua, esiste un intervallo di t, $[\xi_1, \xi_2]$ $(\xi_1 < t_0 < \xi_2)$ dove $F(t) > 0$. Prendiamo una funzione

$$\eta = \begin{cases} 0, & t_1 \leq t \leq \xi_1, \\ (t-\xi_1)^2 (t-\xi_2)^2, & \xi_1 \leq t \leq \xi_2, \\ 0, & \xi_2 \leq t \leq t_2, \end{cases} \tag{B.3}$$

che soddisfa le condizioni richieste. Per tale η si trova però

$$\int_{t_1}^{t_2} dt\, \eta(t) F(t) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} (t-\xi_1)^2 (t-\xi_2)^2 F(t) > 0, \tag{B.4}$$

che è una contradizione.

Appendix C: Hamiltoniana del Campo Elettromagnetico

Consideriamo come esercizio una corda con due estremità fisse a $x = 0$ e a $x = R$. La Lagrangiana è data a

$$L = \int_0^R dx\, (\dot{A}^2 - A'^2). \tag{C.1}$$

In accordo con la condizione al contorno, sviluppiamo $A(x)$ in componenti di Fourier,

$$A(x) = \sum_{n=0}^{\infty} q_n(t) \sin(\pi n x / R), \tag{C.2}$$

dove i coefficienti dei modi normali q_n possono essere trattati come coordinate generalizzate. Sostituendo queso in (C.1), e integrando in x si ha

$$L = \frac{R}{2} \sum_{n=0}^{\infty} (\dot{q}_n^2 - k_n^2 q_n^2); \quad k_n = \frac{\pi n}{R}, \tag{C.3}$$

oppure, ridefinendo $\sqrt{R}q_n \to q_n$,

$$L = \frac{1}{2}\sum_{n=0}^{\infty}(\dot{q}_n^2 - k_n^2 q_n^2) \tag{C.4}$$

L'Hamiltoniana è definita in modo standard,

$$H = \sum_n p_n \dot{q}_n - L, \quad p_n \equiv \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_n}, \tag{C.5}$$

ed è

$$H = \frac{1}{2}\sum_{n=0}^{\infty}(p_n^2 + k_n^2 q_n^2); \quad k_n = \frac{\pi n}{R}, \; n = 1, 2, \ldots : \tag{C.6}$$

il sistema è equivalente a un numero infinito di oscillatori armonici disacoppiati.

La descrizione del campo elettromagnetico è analoga. La Lagrangiana è

$$L = \frac{1}{8\pi}\int_V (\mathbf{E}^2 - \mathbf{H}^2) dv \tag{C.7}$$

con

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}; \quad \mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A} \quad (\phi = 0; \; \nabla \cdot \mathbf{A} = 0), \tag{C.8}$$

Il sistema è messo in una scatola di lato L. Poniamo la condizione al contorno corrispondente alla completa riflessione (il vettore di Poynting è parallelo al muro al bordo):

$$\begin{aligned}
A_1(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n}} q_1(\mathbf{n}; t) \sin\frac{\pi n_1 x}{L} \cos\frac{\pi n_2 y}{L} \cos\frac{\pi n_3 z}{L}; \\
A_2(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n}} q_2(\mathbf{n}; t) \cos\frac{\pi n_1 x}{L} \sin\frac{\pi n_2 y}{L} \cos\frac{\pi n_3 z}{L}; \\
A_3(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{n}} q_3(\mathbf{n}; t) \cos\frac{\pi n_1 x}{L} \cos\frac{\pi n_2 y}{L} \sin\frac{\pi n_3 z}{L},
\end{aligned} \tag{C.9}$$

dove $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$; e n_i sono numeri interi non negativi. La condizione di gauge $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ significa

$$\mathbf{q_n} \cdot \mathbf{n} = 0. \tag{C.10}$$

Questo vincolo è risolto con

$$\mathbf{q_n} = q_{1\mathbf{n}}\mathbf{i} + q_{2\mathbf{n}}\mathbf{j}; \quad \mathbf{n} = n\hat{\mathbf{n}}, \tag{C.11}$$

dove i vettori unitari $\hat{\mathbf{n}}, \mathbf{i}, \mathbf{j}$ soddisfano

$$\hat{\mathbf{n}} \perp \mathbf{i} = \hat{\mathbf{n}} \perp \mathbf{j} = \mathbf{i} \perp \mathbf{j} = 0; \quad \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{i} = \mathbf{j}; \quad \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{j} = -\mathbf{i} \tag{C.12}$$

Sostituiamo ora (C.9) in (C.7) e in (C.8) e integriamo in $0 \leq x \leq L$: $0 \leq y \leq L$; $0 \leq z \leq L$: le integrazioni sono elementari. Il risultato è:

$$L = \frac{1}{8\pi}(\frac{L}{2})^3[\sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{c^2}(\dot{q}_{1\mathbf{n}}^2 + \dot{q}_{2\mathbf{n}}^2) - \sum_{\mathbf{n}} \mathbf{k}_{\mathbf{n}}^2(q_{1\mathbf{n}}^2 + q_{2\mathbf{n}}^2)], \tag{C.13}$$

dove $\mathbf{k}_{\mathbf{n}} \equiv \pi\mathbf{n}/L$. Una ridefinizione di $q_{i\mathbf{n}}$ per una costante moltiplicativa e una successiva trasformazione di Legendre standard danno luogo all'Hamiltoniana, (3.12).

Appendix D: Meccanica Matriciale

L'equazione di Schrödinger nello spazio di Hilbert astratto è

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle; \tag{D.1}$$

l'equazione agli autovalori dell'energia ha la forma standard

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \tag{D.2}$$

Nelle (D.1) e (D.2) $\hat{H}$ è l'Hamiltoniana scritta in termini di operatori $\hat{x}$, $\hat{p}$ e eventualmente di altri operatori (spin, ecc.), dove $\hat{x}$ e $\hat{p}$ obbediscono alla regola di commutazione fondamentale

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \tag{D.3}$$

Per arrivare alla meccanica di Schrödinger, si proietta le equazioni (D.1) e (D.2) sulla base di stati $\langle x|$:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x|\psi\rangle &= \langle x|H|\psi\rangle; \\ \langle x|H|\psi\rangle &= E\langle x|\psi\rangle. \end{aligned} \tag{D.4}$$

Intoduciamo la funzione d'onda

$$\psi(x,t) = \langle x|\psi\rangle, \tag{D.5}$$

e gli operatori (di Schrödinger) tramite le regole

$$\begin{aligned} \langle x|\hat{x}\ldots &= x\langle x|\ldots, \\ \langle x|\hat{p}\ldots &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\langle x|\ldots, \\ \langle x|\hat{H}\ldots &= \hat{H}_{Sch}\langle x|\ldots, \end{aligned} \tag{D.6}$$

dove ... rappresenta un qualsiasi ket (uguale naturalmente nei due membri della stessa equazione); $\hat{H}_{Sch}$ è ancora un operatore, ma quello usuale in termini di operatori differenziali in x con il potenziale che è una funzione di x, ecc.

Applicando queste regole, le (D.4) prendono la forma familiare

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) &= \hat{H}_{Sch}\,\psi(x,t); \\ \hat{H}_{Sch}\,\psi(x) &= E\psi(x). \end{aligned} \tag{D.7}$$

Una funzione $\psi(x)$ è un'autofunzione di $\hat{H}_{Sch}$ se essa soddisfa la seconda equazione ed è normalizzabile

$$\int dx\,|\psi(x)|^2 = 1. \tag{D.8}$$

Nella *meccanica matriciale* di Heisenberg, la proiezione è fatta su una base generica di stati ortonormali e completi $|n\rangle$ (supponiamo, con il numero quantico n discreto). Si hanno le equazioni

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle n|\psi\rangle = \langle n|H|\psi\rangle; \tag{D.9}$$

$$\langle n|H|\psi\rangle = E\langle n|\psi\rangle. \tag{D.10}$$

Inserendo la relazione di completezza,

$$\mathbf{1} = \sum_m |m\rangle\langle m| \tag{D.11}$$

si ha (considerando solo l'equazione statica)

$$\sum_m \langle n|H|m\rangle\langle m|\psi\rangle = E\langle n|\psi\rangle. \tag{D.12}$$

Scrivendo $c_n \equiv \langle n|\psi\rangle$, e $H_{nm} \equiv \langle n|H|m\rangle$, arriviamo così ad un'equazione agli autovalori matriciale

$$\sum_m H_{nm}c_n = Ec_n. \tag{D.13}$$

Nella meccanica matriciale dunque si procede così:

(i) Costruire le matrici $\mathbf{x}$, $\mathbf{p}$, e di conseguenza, $\mathbf{H}$ (in generale, infinito-dimensionali). Le matrici $\mathbf{x}$ e $\mathbf{p}$ devono obbedire a

$$[\mathbf{x},\mathbf{p}] = i\hbar\mathbf{1} \tag{D.14}$$

.

(ii) Risolvere l'equazione agli autovalori (D.13), con la condizione di normalizzazione,

$$|\mathbf{c}|^2 \equiv \sum_m |c_m|^2 = 1. \tag{D.15}$$

Nei primi anni della scoperta della formulazione corretta della Meccanica Quantistica ($\sim$ 1924) alcuni problemi (per es. oscillatore armonico) sono stati risolti con successo con la meccanica matriciale da Heisenberg e i suoi collaboratori, dando la stessa risposta ottenuta da Schrödinger.

L'equivalenza tra i due formalismi (Schrödinger) è dovuta al fatto che le equazioni nei due approcci derivano dalle stesse equazioni, (D.1) e (D.2), e semplicemente proiettate su due basi diverse. C'è una corrispondenza uno a uno tra l'i-simo'autostato $\psi^{(i)}$ dell'equazione di Schrödinger e il corrispondente autovettore $c^{(i)}$, poiché la relazione

$$\psi^{(i)} = \sum_n c_n^{(i)} \psi_n(x) \tag{D.16}$$

garantisce che $\psi^{(i)}$ è normalizzabile se e solo se $\sum_n |c_n^{(i)}|^2$ è finito (questa osservazione implica l'equivalenza tra lo spazio l^2 e lo spazio L^2).

Appendix E: Polinomi di Legendre

Si consideri l'eq.(7.74) per $m = 0$ prima. L'equazione è

$$\{\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{d}{dx} + \ell(\ell+1)\}\Theta = 0, \tag{E.1}$$

oppure

$$(1-x^2)\Theta \;\; - 2x\Theta \;\; + \ell(\ell+1)\Theta = 0. \tag{E.2}$$

Una delle soluzioni $P_\ell(x)$ può essere prese finita nell'intervallo $-1 \leq x \leq 1$: essa è chiamato il polinomio di Legendre. (L'altra soluzione, indicata con $Q_\ell(x)$ non è finita a $x = \pm 1$.)

Come per i polinomi di Hermite, le proprietà dei polinomi di Legendre possono essere studiate con aiuto di una funzione generatrice, che in questo caso è data da

$$T(x,s) = (1 - 2sx + s^2)^{-1/2} = \sum_{\ell=0}^{\infty} P_\ell(x) s^\ell, \quad s < 1, \tag{E.3}$$

dove s è un parametro arbitrario, $x = \cos\theta$ è la variabile. I primi polinomi possono essere trovati facilmente da (E.3):

$$
\begin{aligned}
P_0(x) &= 1, \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \\
P_3(x) &= \frac{1}{2}(4x^3 - 3x), \quad P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3),
\end{aligned}
\tag{E.4}
$$

ecc. È nota una formula semplice e esplicita per $P_\ell(x)$ (formula di Rodrigue)

$$
P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell}(x^2 - 1)^\ell. \tag{E.5}
$$

$P_\ell(x)$ sono normalizzati con la condizione

$$
\int_{-1}^{1} dx\, P_\ell(x) P_\ell(x) = \frac{2}{2\ell + 1} \delta_{\ell,\ell}\,, \tag{E.6}
$$

e soddisfa inoltre

$$
P_\ell(1) = 1; \quad P_\ell(-1) = (-)^\ell. \tag{E.7}
$$

Il fatto che i polinomi di Legendre definiti da (E.3) soddisfano l'equazione di Legendre (E.2) segue da certe equazioni di ricorrenza, che a sua volta si ottengono dalle considerazioni delle derivate $\partial T(x,s)/\partial x$ e $\partial T(x,s)/\partial s$.

Infine, i polinomi associati di Legendre $P_\ell^m(x)$ possono essere ottenuti da $P_\ell(x)$ via la relazione

$$
P_\ell^m(x) = (x^2 - 1)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x)\, : \tag{E.8}
$$

il fatto che $P_\ell^m(x)$ è la soluzione regolare della (7.74) si dimostra facendo m derivate d^m/dx^m dell'eq.(E.2) e considerando l'equazione per $(1 - x^2)^{m/2} d^m/dx^m \Theta$. (vedi,i.e., Whittaker and Watson, "Modern Analysis'.)

Appendix F: Tabelle di Young

6.1. Generalità

Consideriamo N oggetti, ciascuno delle quali prende uno dei p possibili valori a_i e consideriamo il prodotto,

$$
\psi = \psi_{a_1}(1)\, \psi_{a_2}(2) \dots \psi_{a_N}(N), \qquad a_i = 1, 2, \dots, p. \tag{F.1}
$$

Il modo conveniente di rappresentare vari possibili termini che hanno proprietà definita per scambi di questi oggetti, è la Tebella di Young:

i) Per un oggetto, si rappresenta

$$\psi_a \to \square; \tag{F.2}$$

ii) Per i prodotti di due oggetti, ci sono due possibilità

$$\frac{\psi_{a_1}(1)\psi_{a_2}(2) + \psi_{a_2}(1)\psi_{a_1}(2)}{2} \to \square\square \tag{F.3}$$

$$\frac{\psi_{a_1}(1)\psi_{a_2}(2) - \psi_{a_2}(1)\psi_{a_1}(2)}{2} \to \begin{array}{l}\square\\ \square\end{array}, \tag{F.4}$$

combinazioni simmetrica e antisimmetrica. Per i prodotti di tre ψ, ci sono tre possibilità,

$$\square\square\square, \quad \begin{array}{l}\square\square\\ \square\end{array}, \quad \begin{array}{l}\square\\ \square\\ \square\end{array}, \tag{F.5}$$

dove il primo rappresenta la combinazione totalmente simmetrica, il terzo quello totalmente antisimmetrica, e il secondo quello misto. Un termine di questo tipo è

$$[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]\,\psi_c(3) - (1 \leftrightarrow 3). \tag{F.6}$$

In generale, N oggetti sono suddivisi in $N_1, N_2, \ldots, N_r$ gruppi ($N_1 \geq N_2 \geq \ldots \geq N_r$; $N_1 + N_2 + \ldots N_r = N$) ciascuno dei quali è totalmente simmetrico rispetto a scambi di N_i particelle. Antisimmetrizzando ora rispetto a variabili che appaiono nella stessa colonna, si construiscono i termini che hanno una proprietà definita, e.g.,

$$\begin{array}{l}\square\square\square\square\square\square\square\\ \square\square\square\square\square\square\\ \square\square\square\square\\ \square\square\square\square\\ \square\\ \square\end{array}, \tag{F.7}$$

(nell'esempio, $N_1 = 7,\ N_2 = 6$, ecc.)

6.2. N spin $\frac{1}{2}$

Nel caso di prodotti di N spin $\frac{1}{2}$, a_i prende soltanto due possibili valori $a = 1, 2$ (spin up o down). Di conseguenza, ci sono soltanto tabelle di Young fino a due righe, i.e.,

$$\square\square, \quad \begin{array}{l}\square\square\\ \square\end{array}, \quad \begin{array}{l}\square\square\square\square\square\\ \square\square\square\end{array}, \quad \ldots \tag{F.8}$$

ma poiché due particelle con spin antiparalleli hanno lo spin totale nullo, il valore di spin totale è dovuto semplicemente a particelle simmetrizzate che non

vengono coinvolte nella antisimmetrizzazione. Perciò, per quanto riguarda lo spin totale,

$$\yng(5,3) \sim \yng(2) \qquad \rightarrow \quad S = 1, \tag{F.9}$$

$$\yng(7,2) \sim \yng(5) \qquad \rightarrow \quad S = \frac{5}{2}, \tag{F.10}$$

ecc. Cioè, la funzione d'onda rappresentata da una tabella di Young corrisponde ad una combinazione con valore definito di spin totale,

6.3. Elettroni equivalenti nello strato (n, ℓ)

Nell'approssimazione di campi efficaci auto-compatibili a simmetria centrale, gli elettroni equivalenti nello strato (n, ℓ) sono descritti dalla funzione d'onda

$$\psi = \Phi_{n_i, \ell_i, m_i}(\{\mathbf{r}_i\}) \cdot \xi(s_1, s_2, \ldots), \tag{F.11}$$

che va poi antisimmetrizzata per scambi di ogni coppia di particelle. Tranne il caso di uno strato chiuso, ci sono più di una possibile combinazione (corrispondenti a diversi valori di L, S).

Risulta che le combinazioni totalmente antisimmetriche (i.e., antisimmetriche per scambi di ogni coppia di particelle) possono essere costruite come prodotti delle funzioni d'onda orbitale e quella di spin, rappresentate da tabelle di Young in cui le righe e colonne sono scambiate, del tipo,

$$\yng(2,2,1,1) \quad \otimes \quad \yng(4,2), \tag{F.12}$$

dove il secondo rappresenta la funzione d'onda di spin. Si possono costruire in questo modo tutti i possibili stati di elettroni.

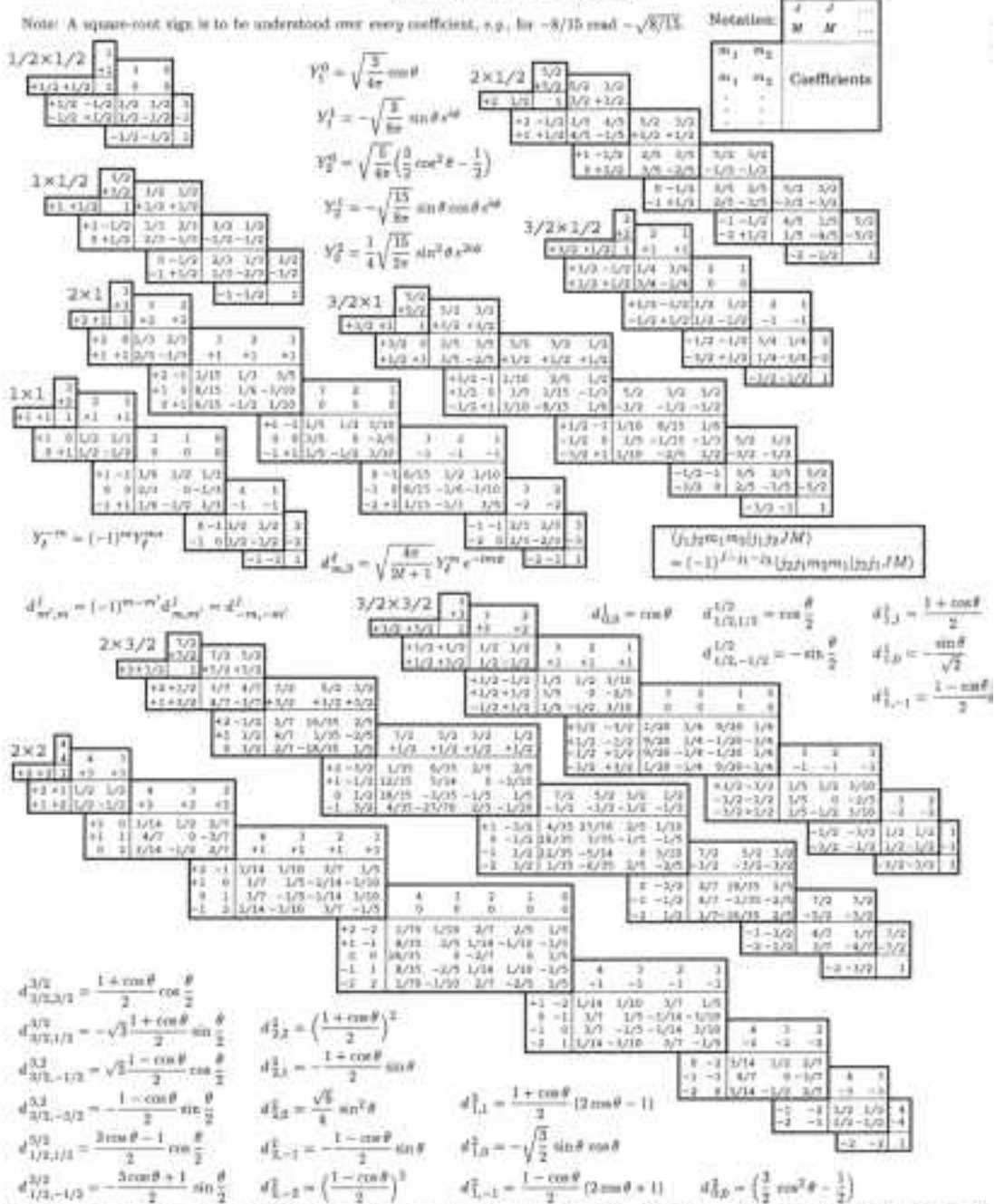
Figure 17: Frange di interferenze dovuto al fascio di elettroni. Tonomura., et.al., Am. J. Phys. 57 (1989)

5. ELECTRONIC STRUCTURE OF THE ELEMENTS

Table 5.1. Revised 1995 by W.C. Martin, NIST. The electronic configurations and ionization energies here are taken from "Atomic Spectroscopy," W.C. Martin and W.L. Wiese, in *Atomic, Molecular, and Optical Physics Reference Book*, G.W.F. Drake, ed., Amer. Inst. Phys. 1996. The electron configuration for, say, iron indicates an argon electronic core (see argon) plus six 3d electrons and two 4s electrons. The ionization energy is the least energy necessary to remove to infinity one electron from an atom of the element.

	Element		Electron configuration ($3d^5$ = five 3d electrons, etc.)		Ground state $^{2S+1}L_J$	Ionization energy (eV)
1	H	Hydrogen	1s		$^2S_{1/2}$	13.5984
2	He	Helium	$1s^2$		$^1S_0$	24.5874
3	Li	Lithium	(He)2s		$^2S_{1/2}$	5.3917
4	Be	Beryllium	$(He)2s^2$		$^1S_0$	9.3227
5	B	Boron	$(He)2s^2\ 2p$		$^2P_{1/2}$	8.2980
6	C	Carbon	$(He)2s^2\ 2p^2$		$^3P_0$	11.2603
7	N	Nitrogen	$(He)2s^2\ 2p^3$		$^4S_{3/2}$	14.5341
8	O	Oxygen	$(He)2s^2\ 2p^4$		$^3P_2$	13.6181
9	F	Fluorine	$(He)2s^2\ 2p^5$		$^2P_{3/2}$	17.4228
10	Ne	Neon	$(He)2s^2\ 2p^6$		$^1S_0$	21.5646
11	Na	Sodium	(Ne)3s		$^2S_{1/2}$	5.1391
12	Mg	Magnesium	$(Ne)3s^2$		$^1S_0$	7.6462
13	Al	Aluminum	$(Ne)3s^2\ 3p$		$^2P_{1/2}$	5.9858
14	Si	Silicon	$(Ne)3s^2\ 3p^2$		$^3P_0$	8.1517
15	P	Phosphorus	$(Ne)3s^2\ 3p^3$		$^4S_{3/2}$	10.4867
16	S	Sulfur	$(Ne)3s^2\ 3p^4$		$^3P_2$	10.3600
17	Cl	Chlorine	$(Ne)3s^2\ 3p^5$		$^2P_{3/2}$	12.9676
18	Ar	Argon	$(Ne)3s^2\ 3p^6$		$^1S_0$	15.7596
19	K	Potassium	(Ar) 4s		$^2S_{1/2}$	4.3407
20	Ca	Calcium	$(Ar)\ 4s^2$		$^1S_0$	6.1132
21	Sc	Scandium	$(Ar)3d\ 4s^2$	Transition elements	$^2D_{3/2}$	6.5615
22	Ti	Titanium	$(Ar)3d^2\ 4s^2$		$^3F_2$	6.8281
23	V	Vanadium	$(Ar)3d^3\ 4s^2$		$^4F_{3/2}$	6.7462
24	Cr	Chromium	$(Ar)3d^5\ 4s$		$^7S_3$	6.7665
25	Mn	Manganese	$(Ar)3d^5\ 4s^2$		$^6S_{5/2}$	7.4340
26	Fe	Iron	$(Ar)3d^6\ 4s^2$		$^5D_4$	7.9024
27	Co	Cobalt	$(Ar)3d^7\ 4s^2$		$^4F_{9/2}$	7.8810
28	Ni	Nickel	$(Ar)3d^8\ 4s^2$		$^3F_4$	7.6398
29	Cu	Copper	$(Ar)3d^{10}\ 4s$		$^2S_{1/2}$	7.7264
30	Zn	Zinc	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2$		$^1S_0$	9.3942
31	Ga	Gallium	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2\ 4p$		$^2P_{1/2}$	5.9993
32	Ge	Germanium	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$		$^3P_0$	7.8994
33	As	Arsenic	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3$		$^4S_{3/2}$	9.7886
34	Se	Selenium	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$		$^3P_2$	9.7524
35	Br	Bromine	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2\ 4p^5$		$^2P_{3/2}$	11.8138
36	Kr	Krypton	$(Ar)3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$		$^1S_0$	13.9996
37	Rb	Rubidium	(Kr) 5s		$^2S_{1/2}$	4.1771
38	Sr	Strontium	$(Kr)\ 5s^2$		$^1S_0$	5.6949
39	Y	Yttrium	$(Kr)4d\ 5s^2$	Transition elements	$^2D_{3/2}$	6.2171
40	Zr	Zirconium	$(Kr)4d^2\ 5s^2$		$^3F_2$	6.6339
41	Nb	Niobium	$(Kr)4d^4\ 5s$		$^6D_{1/2}$	6.7589
42	Mo	Molybdenum	$(Kr)4d^5\ 5s$		$^7S_3$	7.0924
43	Tc	Technetium	$(Kr)4d^5\ 5s^2$		$^6S_{5/2}$	7.28
44	Ru	Ruthenium	$(Kr)4d^7\ 5s$		$^5F_5$	7.3605
45	Rh	Rhodium	$(Kr)4d^8\ 5s$		$^4F_{9/2}$	7.4589
46	Pd	Palladium	$(Kr)4d^{10}$		$^1S_0$	8.3369
47	Ag	Silver	$(Kr)4d^{10}\ 5s$		$^2S_{1/2}$	7.5762
48	Cd	Cadmium	$(Kr)4d^{10}\ 5s^2$		$^1S_0$	8.9938

Figure 19:

Z		Element	Electron configuration		Ground state	Ionization energy (eV)
49	In	Indium	$(Kr)4d^{10}5s^2\ 5p$		$^2P_{1/2}$	5.7864
50	Sn	Tin	$(Kr)4d^{10}5s^2\ 5p^2$		$^3P_0$	7.3439
51	Sb	Antimony	$(Kr)4d^{10}5s^2\ 5p^3$		$^4S_{3/2}$	8.6084
52	Te	Tellurium	$(Kr)4d^{10}5s^2\ 5p^4$		$^3P_2$	9.0096
53	I	Iodine	$(Kr)4d^{10}5s^2\ 5p^5$		$^2P_{3/2}$	10.4513
54	Xe	Xenon	$(Kr)4d^{10}5s^2\ 5p^6$		$^1S_0$	12.1298
55	Cs	Cesium	$(Xe)\ 6s$		$^2S_{1/2}$	3.8939
56	Ba	Barium	$(Xe)\ 6s^2$		$^1S_0$	5.2117
57	La	Lanthanum	$(Xe)\ 5d\ 6s^2$		$^2D_{3/2}$	5.5770
58	Ce	Cerium	$(Xe)4f\ 5d\ 6s^2$		$^1G_4$	5.5387
59	Pr	Praseodymium	$(Xe)4f^3\ 6s^2$	Lanthanides	$^4I_{9/2}$	5.464
60	Nd	Neodymium	$(Xe)4f^4\ 6s^2$		$^5I_4$	5.5250
61	Pm	Promethium	$(Xe)4f^5\ 6s^2$		$^6H_{5/2}$	5.58
62	Sm	Samarium	$(Xe)4f^6\ 6s^2$		$^7F_0$	5.6436
63	Eu	Europium	$(Xe)4f^7\ 6s^2$		$^8S_{7/2}$	5.6704
64	Gd	Gadolinium	$(Xe)4f^7\ 5d\ 6s^2$		$^9D_2$	6.1501
65	Tb	Terbium	$(Xe)4f^9\ 6s^2$		$^6H_{15/2}$	5.8638
66	Dy	Dysprosium	$(Xe)4f^{10}\ 6s^2$		$^5I_8$	5.9389
67	Ho	Holmium	$(Xe)4f^{11}\ 6s^2$		$^4I_{15/2}$	6.0215
68	Er	Erbium	$(Xe)4f^{12}\ 6s^2$		$^3H_6$	6.1077
69	Tm	Thulium	$(Xe)4f^{13}\ 6s^2$		$^2F_{7/2}$	6.1843
70	Yb	Ytterbium	$(Xe)4f^{14}\ 6s^2$		$^1S_0$	6.2542
71	Lu	Lutetium	$(Xe)4f^{14}5d\ 6s^2$		$^2D_{3/2}$	5.4259
72	Hf	Hafnium	$(Xe)4f^{14}5d^2\ 6s^2$	Transition elements	$^3F_2$	6.8251
73	Ta	Tantalum	$(Xe)4f^{14}5d^3\ 6s^2$		$^4F_{3/2}$	7.5496
74	W	Tungsten	$(Xe)4f^{14}5d^4\ 6s^2$		$^5D_0$	7.8640
75	Re	Rhenium	$(Xe)4f^{14}5d^5\ 6s^2$		$^6S_{5/2}$	7.8335
76	Os	Osmium	$(Xe)4f^{14}5d^6\ 6s^2$		$^5D_4$	8.28
77	Ir	Iridium	$(Xe)4f^{14}5d^7\ 6s^2$		$^4F_{9/2}$	9.02
78	Pt	Platinum	$(Xe)4f^{14}5d^9\ 6s$		$^3D_3$	8.9587
79	Au	Gold	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s$		$^2S_{1/2}$	9.2255
80	Hg	Mercury	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2$		$^1S_0$	10.4375
81	Tl	Thallium	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2\ 6p$		$^2P_{1/2}$	6.1082
82	Pb	Lead	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2\ 6p^2$		$^3P_0$	7.4167
83	Bi	Bismuth	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2\ 6p^3$		$^4S_{3/2}$	7.2856
84	Po	Polonium	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2\ 6p^4$		$^3P_2$	8.4167
85	At	Astatine	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2\ 6p^5$		$^2P_{3/2}$	
86	Rn	Radon	$(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^2\ 6p^6$		$^1S_0$	10.7485
87	Fr	Francium	$(Rn)\ 7s$		$^2S_{1/2}$	4.0727
88	Ra	Radium	$(Rn)\ 7s^2$		$^1S_0$	5.2784
89	Ac	Actinium	$(Rn)\ 6d\ 7s^2$		$^2D_{3/2}$	5.17
90	Th	Thorium	$(Rn)\ 6d^2\ 7s^2$		$^3F_2$	6.3067
91	Pa	Protactinium	$(Rn)5f^2\ 6d\ 7s^2$	Actinides	$^4K_{11/2}$	5.89
92	U	Uranium	$(Rn)5f^3\ 6d\ 7s^2$		$^5L_6$	6.1941
93	Np	Neptunium	$(Rn)5f^4\ 6d\ 7s^2$		$^6L_{11/2}$	6.2657
94	Pu	Plutonium	$(Rn)5f^6\ 7s^2$		$^7F_0$	6.0262
95	Am	Americium	$(Rn)5f^7\ 7s^2$		$^8S_{7/2}$	5.9738
96	Cm	Curium	$(Rn)5f^7\ 6d\ 7s^2$		$^9D_2$	6.02
97	Bk	Berkelium	$(Rn)5f^9\ 7s^2$		$^6H_{15/2}$	6.23
98	Cf	Californium	$(Rn)5f^{10}\ 7s^2$		$^5I_8$	6.30
99	Es	Einsteinium	$(Rn)5f^{11}\ 7s^2$		$^4I_{15/2}$	6.42
100	Fm	Fermium	$(Rn)5f^{12}\ 7s^2$		$^3H_6$	6.50
101	Md	Mendelevium	$(Rn)5f^{13}\ 7s^2$		$^2F_{7/2}$	6.58
102	No	Nobelium	$(Rn)5f^{14}\ 7s^2$		$^1S_0$	6.65
103	Lr	Lawrencium	$(Rn)5f^{14}\ 7s^2\ 7p?$		$^2P_{1/2}?$	
104	Rf	Rutherfordium	$(Rn)5f^{14}6d^2\ 7s^2?$		$^3F_2?$	6.0?

Figure 20: Configurazioni elettroniche degli elementi (Phys. Rev. D54 (1996) 70,71